

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Јелена Н. Стевановић

МЕХАНОХЕМИЈСКА СИНТЕЗА И
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТА ТИТАН(IV)-
ОКСИДА И ЦЕРИЈУМ(IV)-ОКСИДА ЗА ИЗРАДУ
СЕНЗОРА КИСЕОНИКА

Докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jelena N. Stevanovic

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF TITANIUM(IV) OXIDE
AND CERIUM(IV) OXIDE COMPOSITES FOR THE
FABRICATION OF OXYGEN SENSORS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације

Ментори:

1. др Милија Сарајлић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду
2. др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

Чланови комисије:

1. др Љиљана Дамјановић Василић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
2. др Ивана Стојковић Симатовић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
3. др Срђан Петровић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду

Датум одбране:

Захвалница

Докторска дисертација је урађена на Институту за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, а делом и на Факултету за науку и технологију NOVA универзитета у Лисабону. Средства су обезбеђена преко уговора о институционалном финансирању број 451-03-136/2025-03/200026 и уз подршку пројекта UIDB/00068/2025 Центра за физику и технолошка истраживања Факултета за науку и технологију. Део опреме који је коришћен приликом израде дисертације обезбеђен је средствима програма ПРОМИС Фонда за науку Републике Србије, пројекат Грамулсен (6057070).

Највећу захвалност дугујем др Срђану Петровићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, за неизмерну помоћ, стрпљење и знање пренето током израде тезе и др Биљани Шљукић Паунковић, редовном професору Факултета за физичку хемију, за подршку и практичне савете за превазилажење потешкоћа.

Искрену захвалност дугујем и др Дани Васиљевић Радовић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију за карактеризацију узорака микроскопијом атомских сила, као и на корисним саветима приликом израде дисертације.

Била ми је част да сарађујем са др Ненадом Бундалеским и др Аном Гомез Силвом, редовним професорима Факултета за науку и технологију, без којих испитивање методом рендгенске фотоелектронске спектроскопије и детаљно тумачење добијених резултата не би било могуће.

Др Даници Бајук-Богдановић, научном саветнику Факултета за физичку хемију захваљујем се на стручности при снимању раманских спектра.

Др Жоани Ваз Пинто са Факултета за науку и технологију и др Ненаду Тадићу са Физичког факултета Универзитета у Београду захваљујем се на рендгенској структурној анализи узорака.

Др Данијели Гомез са Факултета за науку и технологију захваљујем се на помоћи при снимању узорака трансмисионом електронском микроскопијом.

Др Љиљани Дамјановић Василић и др Ивани Стојковић Симатовић, редовним професорима Факултета за физичку хемију, захваљујем се на корисним сугестијама које су побољшале садржај ове тезе.

Захвалност дугујем и др Југославу Крстићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, на интересовању за моје истраживање и корисним сугестијама.

Такође бих желела да се захвалим и ментору, др Милији Сарајлићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, на корисним коментарима и довитљивим шалама током израде тезе.

На крају, захваљујем се својим драгим колегиницама из Центра за микроелектронске технологије Института за хемију, технологију и металургију на подршци и праткичним саветима: др Катарини Цветановић, Евгенији Милинковић, Оливери Живковић и др Теодори Вићентић. Посебно хвала колеги др Марку Бошковићу за помоћ око реализације експерименталне поставке за тестирање сензора.

Механохемијска синтеза и карактеризација композита титан(IV)-оксида и церијум(IV)-оксида за израду сензора кисеоника

Сажетак

Циљ тезе био је синтеза $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојева осетљивих на кисеоник путем високоенергетског млевења и процена применљивости ове методе у области развоја сензорских уређаја. Високоенергетско млевење, врста механохемијске синтезе, је усклађена са принципима зелене хемије, што подразумева смањену употребу токсичних растварача и отпадних материја. Због синергијских ефеката на оксид-оксид граници, мешани оксиди имају боље каталитичке особине, хемијску и термалну стабилност и склоност ка формирању кисеоничних ваканција, активних места за хемисорпцију кисеоника, у односу на чисте оксиде. Испитиван је утицај времена трајања и брзине ротације на структурна и морфолошка својства добијених материјала разним методама карактеризације. На основу XRD анализе и раманске спектроскопије, установљено је да $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ представљају мешавине два оксида, са изузетком узорка чији је прекурсор млевен при највећој брзини (550 rpm), у коме је детектован чврсти раствор. Рендгенском фотоелектронском спектроскопијом показано је да одређени $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојеви садрже повећану концентрацију кисеоничних ваканција у односу на чисте оксиде. У областима ниских концентрација кисеоника, мешани оксиди показују већу осетљивост у односу на референте оксиде. Осим ваканцијама, ово се може приписати хемијском саставу површине, односно присутним контаминантима. Наиме, на површини узорка млевеног при највећој брзини ротације, пронађена је мања концентрација ваканција у односу на остале узорке и детектована је органска фаза са C-O групама. Електрична мерења сензора заснованог на $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојевима спроведена су на 310 °C, што је температура значајно нижа од типичних потребних за рад сензора заснованих на слојевима чистих оксида. Притом је отпорност једносмерној струји мешаних оксида на датој температури мања од 100 MΩ, што олакшава праћење одзива сензора доступним инструмената.

Кључне речи: високоенергетско млевење, мешани оксиди, сензор кисеоника засновани на полупроводничким слојевима, рендгенска фотоелектронска спектроскопија

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала

УДК број

Mechanochemical synthesis and characterization of titanium(IV) oxide and cerium(IV) oxide composites for the fabrication of oxygen sensors

Absract

The aim of the thesis was to synthesize oxygen-sensitive $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ layers by high-energy milling and to assess the applicability of this method in the field of sensor device development. High-energy milling, a type of mechanochemical synthesis, is aligned with the principles of green chemistry, which implies a reduced use of toxic solvents and waste materials. Due to synergistic effects at the oxide-oxide interface, mixed oxides have better catalytic properties, chemical and thermal stability and a tendency to form oxygen vacancies, active sites for oxygen chemisorption, compared to pure oxides. The influence of the duration time and rotation speed on the structural and morphological properties of the obtained materials was investigated by various characterization methods. Based on XRD analysis and Raman spectroscopy, it was found that $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ represent mixtures of two oxides, with the exception of the sample whose precursor was milled at the highest speed (550 rpm), in which a solid solution was detected. X-ray photoelectron spectroscopy showed that certain $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ layers contain an increased concentration of oxygen vacancies compared to pure oxides. In areas of low oxygen concentrations, mixed oxides show greater sensitivity compared to reference oxides. Apart from vacancies, this can be attributed to the chemical composition of the surface, i.e. the contaminants present. Namely, on the surface of the sample milled at the highest rotation speed, a lower concentration of vacancies was found compared to other samples and an organic phase with C-O groups was detected. Electrical measurements of the sensor based on $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ layers were carried out at 310 °C, which is a temperature significantly lower than the typical temperature required for sensors based on pure oxide layers. Moreover, the DC resistance of mixed oxides at a given temperature is less than 100 M Ω , which makes it easier to monitor the sensor response with available instruments.

Keywords: high-energy milling, mixed oxides, oxygen sensor based on semiconductor layers, X-ray photoelectron spectroscopy

Science field: Physical chemistry

Science subfield: Physical chemistry of materials

UDC number:

Садржај

1. УВОД.....	1
2. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ.....	4
2.1 Карактеристике хемирезистивних сензора	4
2.2 Принцип рада хемирезистивних сензора кисеоника.....	5
2.3 Хемирезистивни сензори кисеоника засновани на металним оксидима проводљивости n-типа	6
2.4 Особине активног слоја које утичу на осетљивост сензора	11
2.4.1 Величина зрна	11
2.4.2 Остали структурни и морфолошки параметри	13
2.5 Сензори кисеоника засновани на TiO_2 и CeO_2	14
2.5.1 TiO_2 и CeO_2 као активни слојеви.....	14
2.5.2 Недостаци сензора заснованих на TiO_2 и CeO_2	18
2.6 Мешани оксиди као активни слојеви.....	18
2.6.1 TiO_2 - CeO_2 мешани оксиди као осетљиви слојеви	23
2.7 Куглични млинови.....	24
2.8 Високоенергетско млевење у планетарном кугличном млину	26
2.8.1 Механохемијске силе у планетарном млину.....	29
2.8.2 Утицај млевења на структурне особине узорка.....	32
3. ЦИЉ.....	35
4. МАТЕРИЈАЛИ.....	36
4.1 Млевење прекурсора у високоенергетском планетарном млину.....	36
4.2 Припрема и наношење активног слоја	38
5. МЕТОДЕ.....	40
5.1 Расподела величине честица	40
5.2 Дифракција X-зрачења на прашкастом узорку.....	40
5.3 Скенирајућа електронска микроскопија.....	40
5.4 Микроскопија атомских сила	41
5.5 Профилометрија	41
5.6 Раманска спектроскопија	41
5.7 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија.....	41
5.8 Мерење одзива сензора	46
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	49
6.1 Анализа расподеле величине честица методом дифракције ласерске светлости (PSA).....	49

6.1.1 PSA прве серије прекурсора: утицај времена млевења.....	49
6.1.2 PSA друге серије прекурсора: утицај брзине млевења	51
6.2 Дифракција X-зрачења на прашкастом узорку (XRPD)	52
6.2.1 XRDP анализа прве серије прекурсора: утицај времена млевења	52
6.2.1 XRDP анализа друге серије прекурсора: утицај брзине млевења.....	54
6.3 Скенирајућа електронска спектроскопија (SEM) и енергетско дисперзивна спектроскопија (EDS) активних слојева	56
6.3.1 SEM анализа активних слојева прве серије: утицај времена млевења	56
6.3.2 SEM анализа активних слојева друге серије: утицај брзине млевења.....	59
6.4 Микроскопија атомских сила (AFM) површине активних слојева.....	61
6.5 2D профилометрија површине активних слојева	62
6.6 Анализа активних слојева раманском спектроскопијом	65
6.6.1 Раманска спектроскопија слојева прве серије: утицај времена млевења	65
6.6.2 Раманска спектроскопија слојева друге серије: утицај брзине млевења.....	67
6.7 Фотоелектронска спектроскопија X-зрачења активних слојева (XPS)	69
6.7.6 Квантитативна XPS анализа референтних и мешаних оксида	72
6.8 Електрична мерења	73
6.8.1 Мерење одзива сензора заснованих на слојевима прве серије.....	73
6.8.2 Мерење одзива сензора заснованих на слојевима друге серије	76
6.9 Механизам осетљивости $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојева	78
6.9.1 Осетљивост активних слојева прве серије: утицај дужине млевења.....	79
6.9.2 Осетљивост активних слојева друге серије: утицај брзине млевења	80
7. ЗАКЉУЧАК	83
8. Литература	84

1. УВОД

Почетак индустријске револуције 1750. године означио је крај занатске привреде и прелазак на нове изворе енергије, као што су угаљ, нафта и природни гас [1], [2], [3], [4]. Упркос економском и технолошком напретку који је уследио, овај период донео је нове изазове, од којих је најзначајнији пораст емисије гасова стаклене баште. Свакодневне људске активности и индустријски процеси за производњу топлотне и електричне енергије довели су до драстичног повећања емисије угљен-диоксида (CO_2). Од 1959. године, када су започета систематска мерења, до данас забележен је пораст средње глобалне вредности његове концентрације са 316 ppm на 402 ppm. Према Међувладином панелу за климатске промене (Женева, Швајцарска), глобално загревање је од преиндустријског периода до данас процењено на 1,5-2 °C.

Последице климатских промена су далекосежне и одражавају се како на природне екосистеме и тако и на све аспекте људског живота. Пораст глобалне температуре је довео до повећане учесталости екстремних временских непогода, што негативно утиче на приносе усева и доводи до смањења продуктивности у привредном сектору. Становништво у приобалним подручјима је изложено растућем ризику од поплава и других природних катастрофа изазваних порастом нивоа мора [1], [5], [6]. Мање је позната чињеница да је и морски живот угрожен, јер загревање водених површина доводи до опадања растворљивости кисеоника. Океани су такође значајни за регулацију Земљине климе јер делују као природни апсорбенти ослобођеног CO_2 . Међутим, само део апсорбованог гаса користе морске врсте у процесу фотосинтезе. Преостала количина реагује са водом и формира угљену киселину, која је штетна за многе врсте океанског света. Повећана температура, кисела средина и изумирање морског света умањују способност океана да неутралише повећану емисију CO_2 [3], [7]. Истовремено, број дрвећа драстично се смањује крчењем шума у циљу проширења обрадивог земљишта и урбаног развоја. Док природни неутрализатори CO_2 нестају, количина гасова ослобођена људским активностима расте и данас чини чак половину укупне емисије гасова зелене баште [2], [8]. Овај дисбаланс између природне апсорпције и емисија антропогеног порекла доприноси убрзању климатских промена и захтева хитну интервенцију. Уколико у наредним деценијама не дође до значајног смањења емисије гасова стаклене баште, предвиђа се да ће пораст глобалне температуре током средине 21. века достићи нови рекорд [9], [10].

Укупни утицај људских активности на животну средину, било да се ради о појединцу, организацији или догађају, са нагласком на допринос климатским променама, квантитативно се изражава кроз карбонски отисак. Ова мера омогућава потрошачима да доносе одлуке приликом избора и коришћења производа и услуга, узимајући у обзир њихов утицај на животну средину. Карбонски отисак обухвата свих шест гасова стаклене баште регулисаних Кјото протоколом: угљен-диоксид (CO_2), метан (CH_4), азот-оксид (N_2O), хидрофлуороугљенике (HFC), перфлуороугљенике (PFC) и сумпор-хексафлуорид (SF_6) [11]. Један од начина да се ефикасно смањи карбонски отисак је брза и прецизна контрола услова сагоревања у моторима са унутрашњим сагоревањем које користе моторна возила, као и у индустријским постројењима попут електрана и топлана [12], [13]. Параметар који у највећој мери утиче на перформансе мотора и количину ослобођених издувних гасова је масени однос ваздуха и горива [14], [15]. Оптимизација односа ваздух/гориво захтева брзо и прецизно праћење кисеоника преосталог након једног циклуса сагоревања [12], [16], [17]. У савременим моделима моторима са

унутрашњим сагоревањем, интегрисана су два сензора кисеоника. Један сензор је смештен у близини протока издувних гасова и његова функција је непрекидно праћење концентрације кисеоника. Његов одзив помаже контролној јединици мотора да одржи оптималан однос гасне смеше за сагоревање по принципу повратне спреге. На основу детектоване концентрације кисеоника у издувним гасовима, одређује се потребан унос горива у комору у току једног циклуса сагоревања. Регулисањем количине и периода убризгавања горива смањује се његова прекомерна потрошња или, у случају кисеоником осиромашне смеше, непотпуно сагоревање. Функција другог, “низводног” сензора је корекција одзива првог сензора насталог услед “старења” сензорног материјала и/или праћење ефикасности катализатора у смањењу емисије штетних гасова насталих неоптимизованим сагоревањем. Катализатор је смештен између два сензора кисеоника и претвара продукте сагоревања попут CO и NO_x у мање токсичне гасове катализом редокс реакције [16], [18]. Иако се најчешће користе за регулацију односа ваздух-гориво, сензори кисеоника нашли су примену и у разним индустријским секторима. У рудницима, нафтним платформама и хемијској индустрији, предвиђање опасности у реалном времену је од суштинског значаја при уласку у просторију у којој је ниво кисеоника драстично опао услед оксидације или сагоревања на повишеним температурама [19]. Брз и поуздан одзив сензора је неопходан и у метарлушком сектору, за праћење састава атмосфере у процесу топљења челика, бака и разних метала [20].

До данас су фабриковани и тестирани бројни типови сензора кисеоника, попут електрохемијских, оптичких, пелисторских, акустичних, сензора заснованих на апсорпцији у инфрацрвеној области, хемирезистивни сензори итд [21]. Електрохемијски сензори кисеоника на бази ZrO₂ познати као ламбда сензори, део су мотора скоро сваког аутомобила произведеног широм света и представљају један од најпродаванијих комерцијалних производа 20. века [16], [18], [22], [23]. Ламбда сензор је у основи галванске ћелије које раде на температурама вишим од 350 °C. Његов централни део чини чврсти електролит облика затворене цеви која подсећа на грчко слово λ. Јонски проводници који се користе као чврсти електролити су керамички материјали, углавном калцијум-оксид или цирконијум-диоксид стабилизован итријумом [13], [16]. Унутрашња и спољашња страна електролита прекривене су платином, чинећи мерну и референтну електроду. Мерна електрода, обложена порозним слојем платине, изложена је издувним гасовима, а референтна електрода амбијенталном ваздуху. Порозна структура се користи за заштиту каталитичке активности електроде од “тровања” издувним гасовима и као катализатор за постизање равнотеже између гасова за које је пропусна. Разлика у парцијалним притисцима кисеоника са две стране електролита детектује се као електромоторна сила чија вредност прати Нернстову једначину [13], [22]. Међутим, велики недостатак ових сензора је ниска осетљивост на мале промене концентрације кисеоника. Наиме, према Нернстовој једначини, одзив електрохемијског сензора је пропорционалан логаритму парцијалног притиска гаса. Због тога су сензори засновани на ZrO₂ најпогоднији за моторе који раде при равнотежним условима, односно при стехиометријском односу ваздуха и горива, као што су бензински мотори. У стању хемијске равнотеже, чак и мале варијације у количини убризганог горива доводе до велике промене у концентрацији преосталог кисеоника. Међутим, уколико се процес сагоревања не одвија у условима хемијске равнотеже, као што је случај у дизел моторима или при непотпуном сагоревању у присуству недовољне количине кисеоника, осетљивост ламбда сензора значајно опада. Као резултат, долази до прекомерне употребе горива и ослобађања штетних гасова [13], [18].

Међу поменути типова сензора, хемирезистивни (хемијски) сензори засновани на слоју полупроводника показали су се као најбоља алтернатива ламбда сондама. Танки или дебели филм полупроводника, најчешће металног оскида, чија се отпорност мења у присуству гаса на који је осетљив, назива се активни слој. Једноставан дизајн, економичност, компактност и мала потрошња енергије чине хемијске сензоре погодним за употребу у моторним возилима и примену у широком спектру индустријских постројења. Њихове димензије су релативно мале због ограниченог броја компонената и одсуства потребе за референтним гасом. Заједно са претварачима сигнала, контролном електроником и осталим сензорним елементима, хемирезистивни сензори се уграђују у дистрибуиране мреже сензора, намењене за праћење процеса сагоревања и промене концентрације кисеоника [21], [24], [25], [26].

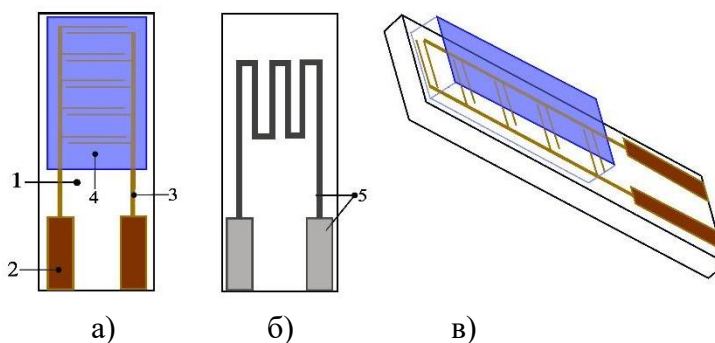
Упркос широкој употреби ових једноставних уређаја, и даље постоји потреба за оптимизацијом њихових сензорских својстава. Побољшање осетљивости, продужење радног века сензора уз очување карактеристика одзива и смањење трошкова производње значајно би олакшало њихову интеграцију у различите системе за надзор индустријских и технолошких процеса. Један од новијих приступа у технологији израде сензора који се показао ефикасним је замена чистог оксида који се користи као активни слој структуром сачињеном од два оксида. Поред одабира компоненти мешаних оксида, кључни фактори који утичу на квалитет одзива сензора јесу метода припреме и услови термичке обраде активних слојева.

Са растућим еколошким изазовима и потребом за одрживим приступима, усвајање и развој метода синтезе које су усклађене са принципима зелене хемије постају неизоставан део савремених технолошких процедура. Међу многобројним актуелним методама, високоенергетско млевање у планетарном млину издваја се као једна од најперспективнијих, јер поред минималног утицаја на животну средину, пружа могућност прецизне контроле над физичкохемијским својствима материјала уз краћи временски период обраде. Високоенергетско млевање је до сада дало обећавајуће резултате у синтези катализатора и фотокатализатора са изузетним активним и оптичким својствима, полупроводничких наночестица са електронским карактеристикама прилагођеним специфичним применама и легурама са јединственим механичким особинама. Ипак, потенцијал ове методе за примену у производњи активних слојева састављених од два оксида још увек је недовољно истражен. Због тога ће се ова теза бавити испитивањем применљивости ове методе у технологији израде сензора и детаљном анализом својстава добијених материјала.

2. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

2.1 Карактеристике хемирезистивних сензора

На слици 1 дата је илустрација хемијског сензора са његовим основним компонентама, а то су: супстрат, електроде са контактом за мерни инструмент и активни слој. Процес детекције започиње на активном слоју, па избор материјала од кога је он направљен директно утиче на одзив сензора. Танки или дебели филм нанет је на супстрат (подлогу) који пружа механичку стабилност и омогућава повезивање електричних контаката са мерним инструментом. Најчешће се користе керамичке или стаклене подлоге са електродама чији дизајн зависи од структуре активног слоја и намене уређаја. Већина хемирезистивних сензора на страни супротној оној са електродама има уграђени грејни елемент који одржава радну температуру сензора [27].



Слика 1. Илустрација хемијског сензора заснованог на полупроводничком слоју:

- а) предња страна (1-супстрат, 2-контакти, 3-електроде, 4-активни слој);
б) задња страна (5-грејач са контактима); в) тродимензионални приказ сензора. Облик и геометрија електрода и грејног елемента не морају бити исти као приказани.

Карактеристике сензора описују се скупом параметара који се односе на активни слој или читав уређај. Најважнији параметри и њихове дефиниције су:

- осетљивост: промена измереног сигнала по јединици концентрације анализата. Овај параметар се понекад меша са границом детекције;
- селективност: односи се на карактеристике које одређују да ли сензор може селективно да реагује на групу анализата или чак само на један аналит;
- стабилност: способност сензора у одређеном периоду пружи поновљиве резултате. Ово укључује задржавање исте вредности осетљивости, селективности, одзива и времена опоравка;
- граница детекције: најнижа концентрација анализата која може се детектовати под датим условима, посебно на датој температури;

- динамички опсег: опсег концентрације анализата између границе детекције и вредности највеће детектоване концентрације;
- линеарност: релативно одступање експериментално утврђеног калибрационог графика од идеалне праве;
- резолуција: најнижа разлика у концентрацији коју сензор може разликовати;
- време одзива: време потребно да сензор детектује промену концентрације од нуле до одређене вредности;
- време опоравка: време потребно да се сигнал сензора врати на почетну вредност након промене концентрације са одређене вредности на нулу;
- радна температура: обично температура на којој је осетљивост највећа;
- животно циклус: временски период током којег ће сензор непрекидно радити.

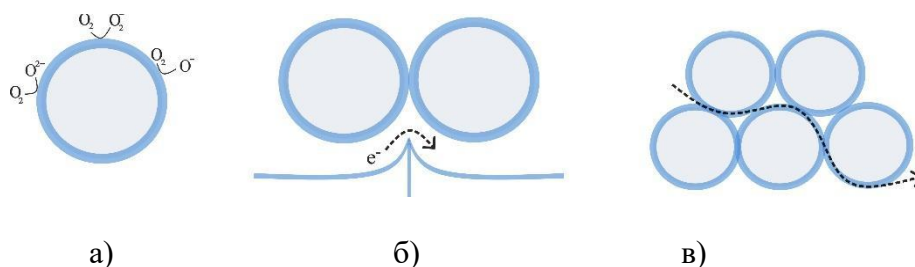
Идеалан хемијски сензор би имао високу осетљивост, широк динамички опсег, добру селективност и стабилност, ниску границу детекције, добру линеарност, брз одзив и дуг животно циклус. Међутим, практичне примене у реалним условима обично не захтевају сензоре са савршеним карактеристикама, па су истраживања често усмерена на оптимизацију само параметара од интереса. На пример, за сензорски уређај који прати концентрацију компоненте гасне атмосфере у индустријском процесу није потребна изузетно ниска граница детекције, док је време одзива у распону од секунди или мање круцијално. У случају мониторинга животне средине, где се концентрације загађивача споро мењају, лимит детекције мора бити нижи, али време одзива сензора од неколико минута је прихватљиво. Са друге стране, производња сензора идеалних карактеристика за неке гасове је изузетно тешка, ако је уопште могућа [28].

2.2 Принцип рада хемирезистивних сензора кисеоника

Упркос једноставној фабрикацији и дизајну, принцип рада хемијских сензора је прилично сложен и одвија се у више корака који подједнако утичу на одзив. Детекција кисеоника започиње интеракцијом на интерфејсу гас/полупроводник. Површинске особине, као што су стехиометрија, порозност и активна површина, играју значајну улогу у одређивању начина на који одређени гас реагује са полупроводничким материјалом. Оне се једном речју називају рецепторска функција сензора. Типови интеракција између гаса и полупроводника могу бити редукција/оксидација полупроводника, адсорпција хемијске врсте директно на полупроводник и/или адсорпција реакцијом са претходно адсорбованим амбијенталним кисеоником, електронски пренос делокализованог електрона из проводне зоне до локализованих површинских стања и обрнуто. Поред тога, могући су и каталитички ефекти и сложене хемијске реакције између различитих адсорбованих врста. Након што активни слој реагује на присуство гаса, хемијски сигнал се трансформише у електрични. Ово се одвија транспортом носилаца наелектрисања кроз поликристалну микроструктуру активног слоја кроз потенцијалне баријере у области границе два

зрна. Потенцијалне баријере настају као резултат модификације електронске структуре у површинском слоју услед везивања гаса. Висина баријере одређена је савијањем проводне и валентне траке на граници два зрна, на доле или нагоре, у зависности од типа полупроводника и смера у ком се одвија транспорт електрона. Механизам трансформације промене настале хемијском интеракцијом у електрични сигнал одређен је функцијом претварача сензора. Функција претварача повезана је са дизајном активног слоја и начином паковања зрна материјала [25], [26].

У завршној фази детекције, одређени удео прикупљеног сигнал се губи. Количину прикупљеног сигнала који стиже од мерног уређаја одређује фактор искоришћења, повезан са реакцијом реактивних гасовитих врста и њиховом дифузијом кроз порозну структуру активног слоја (26). Ови ефекти, заједно са дефектним стањима у полупроводницима, могу да “заробе” електроне, и тако ометају транспорт наелектрисања кроз микроструктуру материјала. На слици 1 дат је шематски приказ принципа рада хемијског сензора.



Слика 2. Илустрација принципа рада хемијског сензора у корацима: а) фаза рецепторске функције; б) фаза функције претварача; в) фактор искоришћења сензора [29].

За случај приказан на слици 2, претварачка функција сензора заснована је на механизму електронске проводљивости. Полупроводни слој претвара хемијске (или електрохемијске) промене у вредност струје или отпора која се може детектовати [28].

Оксиди који се користе као активни слој су углавном полупроводници *n*-типа који лако подлежу редукцији [26], [30]. Због нешто лошије термичке стабилности у односу на оксиде *n*-типа и мале осетљивост при ниским парцијалним притисцима, метални оксиди *p*-типа (Y_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , итд) ређе налазе примену у детекцији кисеоника [26]. Поред тога, покретљивост позитивно наелектрисаних дефеката *p*-типа у оксидима је обично много мања у поређењу са покретљивошћу електрона из проводне зоне [31]. Имајући у виду улогу површине у механизму осетљивости, очекивано је да ће избор материјала и његове структурне карактеристике у значајној мери утицати на перформансе сензора [21], [26], [29], [32].

2.3 Хемирезистивни сензори кисеоника засновани на металним оксидима проводљивости *n*-типа

Интеракција кисеоника и оксида *n*-типа проводљивости почиње површинском јонсорпцијом, што спада у процес хемисорпције. Молекули кисеоника „извлаче“ електроне проводне зоне из унутрашњости полупроводника, чиме се на површини материјала формирају негативно наелектрисани јони кисеоника. Активна места за које се кисеоник везује су тачкасти површински дефекти. У полупроводницима *n*-типа, то су претежно двоструко наелектрисане

кисеоничне ваканције ($V_o^{\cdot\cdot}$) које окупирају упражњено место кисеоничног јона у решетци. Због електрона који остаје након уклоњеног кисеоника, ови јонски дефекти делују као донори електрона гасу [21], [30]. Хемисорпција кисеоника се одвија према једначини [33]:



при чему је $\alpha, \beta=1,2$, а $O_{\beta}^{-\alpha}$ јонсорбовани кисеоник. Степен јонизације дефеката, и последично облик и наелектрисање хемисорбованог кисеоника, зависе од температуре. Једноструки електронски трансфер дешава се на температурама испод 150 °С, при чему настаје O_2^- . Између 150 °С и 400 °С долази до његове дисоцијације и настаје O^- , а изнад 400 °С кисеоник се налази у облику O^{2-} . Са даљим повећањем температуре, двоструко наелектрисани атоми кисеоника O^{2-} уграђују се у решетку оксида (O_{lat}) (29), што се може представити као [33]:



Услед јонсорпције кисеоника и заробљавања електрона на површини зрна, унутар граница зрна формира се зона осиромашена електронима дебљине L , која се одликује недостатком негативног наелектрисања. Ова област, позната и као слој просторног наелектрисања, представља потенцијалну баријеру $q\phi_s$, чије струјно-напорне карактеристике одговарају дуплој Шоткијевој баријери. Наиме, осиромашени слој који настаје као последица негативно наелектрисаних површинских стања на n -полупроводнику прекривеном хемисорбованим гасом еквивалентан је оном у полупроводнику који је у контакту са металном електродом. Савијање енергетских трака (qV_s) на интерфејсу услед промене површинског наелектрисања полупроводника при јонсорпцији кисеоника и настанак потенцијалне баријере приказани су на слици 3. Треба поменути да ове две физичке величине нису једнаке. Савијање трака је еквивалентно уграђеном потенцијалу при нултном примењеном напону, и на енергетској скали дефинисано је као разлика између минимума проводне зоне на површини $E_{C,S}$ и вредности проводне зоне унутар запремине зрна E_C [34]:

$$qV_s = E_{C,S} - E_C. \quad (3)$$

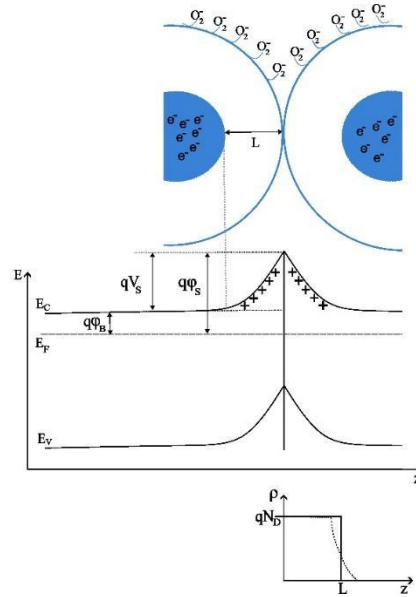
Проводна зона унутар запремине зрна је непромењена, односно њена вредност одговара оној у унутрашњости (*bulk*) материјала. Потенцијалне баријере настају као последица савијања трака на површини суседног зрна. Овај интергануларни тип баријере зависи од положаја Фермијевог нивоа, а самим тим и од примењеног напона [21], [34]. Према енергетском дијаграму на слици 3, веза између потенцијалне баријере и савијања енергетских трака је [34]:

$$q\phi_s = qV_s + E_C - E_F, \quad (4)$$

при чему q представља елементарно наелектрисање, ϕ_s висину потенцијалне баријере, а E_C и E_F проводну зону и Фермијев ниво, редом. Вредност потенцијала V_s је одређена разликом локалних потенцијала на површини, ϕ_S , и у запремини (дубини) материјала, ϕ_B [34]:

$$V_s = \varphi_s - \varphi_B \quad (5)$$

У полупроводнику n-типа осиромашени слој је повезан са смањењем густине слободних електрона, који су већински носиоци, и повећањем густине шупљина, који су мањински носиоци струје. Потенцијал који се развија услед прерасподеле густине наелектрисања у овом домену једнак је потенцијалу савијања енергетских трака.



Слика 3. Шематски приказ два зрна идентичних полупроводника у контакту. „ $q\varphi_s$ “ означава потенцијалну енергију интергрануларне баријере, „ $q\varphi_B$ “ потенцијалну енергију електрона у унутрашњости материјала ($z \rightarrow \infty$), „ L “ дебелину зоне осиромашења електронима, „ E_C “ и „ E_V “ проводну и валентну траку, а „ E_F “ положај Фермијевих нивоа. Дијаграм у доњем делу слике представља промену густине наелектрисања ρ кроз слој осиромашења, и даље кроз дубину материјала, за случај јако осиромашеног слоја. Реална дистрибуција је дата испрекиданом линијом, а дистрибуција добијена Шоткијевом апроксимацијом пуном линијом. „ N_D “ означава густину дефеката који се понашају као јонизовани донори електрона [34].

Како би се квантитативно описало савијање трака, погодно је дефинисати бездимензионалне потенцијале u и v на следећи начин [34]:

$$u = \frac{e\varphi}{kT} \quad (6)$$

и

$$v = \frac{eV}{kT}. \quad (7)$$

Вредности на самој површини које одговарају вредностима φ_s и V_s су u_s и v_s . Коришћењем основних једначина за густину електрона, односно шупљина у недегенерисаним полупроводницима [34]:

$$n = N_{eff}^C \exp \left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT} \right] \quad (8)$$

и

$$p = N_{eff}^V \exp \left[-\frac{(E_F - E_V)}{kT} \right], \quad (9)$$

где су N_{eff}^C и N_{eff}^V ефективне густине стања проводног и валентног појаса, редом, изведени су следећи изрази за просторно променљиве концентрације носиоца струје у слоју осиромашења наелектрисањем [34]:

$$n(z) = n_i e^{u(z)} = n_b e^{v(z)} \quad (10)$$

и

$$p(z) = n_i e^{-u(z)} = p_b e^{-v(z)}. \quad (11)$$

Овде је $n_i = (np)^{\frac{1}{2}}$ унутрашња концентрација носиоца, а n_b и p_b су њихове концентрације у дубини материјала. Претпоставља се да се концентрација носилаца наелектрисања и потенцијал у границама слоја просторног набоја мењају по једној координатној оси, z , која је нормална на површину зрна. Основна једначина која описује савијање трака, qV_s , дуж изабране координате је Поасонова једначина. Поасоновом једначином дефинише се скаларна промена електричног поља услед густине наелектрисања у одређеној запремини [34]:

$$\frac{d^2 V_s}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (12)$$

где је ε диелектрична пермитивност материјала, а ε_0 диелектрична константа вакуума. Овај израз директно повезује потенцијалну разлику закривљених трака са запреминском густином наелектрисања, $\rho(z)$, у слоју осиромашеном електронима. У већини случајева је довољно разматрати зависност од једне координате. Теоријска анализа слојева просторног наелектрисања у суштини се састоји из решавања једначине 12 са одговарајућим граничним условима. Ово понекад није лак задатак пошто је $\rho(z)$ само по себи функција савијања трака. Једноставно решење Поасонове једначине могуће је у два екстремна случаја: за јако осиромашене слојеве, са великим закривљењем енергетских нивоа ($eV_s \gg kT$) и за слојеве са минималном просторном дистрибуцијом наелектрисања, када важи да је $eV_s \ll kT$. На слици 3 приказана је промена густине наелектрисања $\rho(z)$ у функцији изабране координате за случај јаког осиромашеног слоја. Уочава се одступање реалног облика дистрибуције овог параметара у односу на резултате добијене применом Шоткијеве апроксимације. Ова неуглашеност означава ограничења изабраног модела и потребу за увођењем корекције при анализи особина интерфејса полупроводник-гас и полупроводник-полупроводник [34].

Транспорт електрона између два зрна одвија се термалном активацијом или квантно-механичким просеком тунеловања, док потенцијална баријера омета њихово кретање и смањује проводљивост активног слоја [21], [25], [32], [35]. Током термалне активације, електрон се термички побуђује у стање које лежи изнад баријере, а затим исту пролази пре него што се спусти у ниже стање. Прелазак електрона у енергетски еквивалентно стање на другој страни баријере процесом тунеловања се такође одвија са одређеном вероватноћом, која се изражава другачије од вероватноће која описује термалну активацију [36]. С обзиром на то да се детекција гасова помоћу сензора заснованих на полупроводничким слојевима одвија на повишеним температурама, у даљем тексту ће фокус бити на термалној активацији као механизам проводљивости који постаје значајан при таквим условима [36].

У случају *n*-полупроводника, са порастом концентрације кисеоника, број електрона у проводној зони се смањује, док висина потенцијалне баријере и отпор једносмерној струји расту. Проводљивост слоја при термодинамичкој равнотежи између оксида и апсорбованог кисеоника се изражава на следећи начин [21]:

$$\sigma = A \cdot \exp \left(-\frac{E_A}{k \cdot T} \right) \cdot p_o^{\frac{1}{N}}. \quad (13)$$

Овде σ представља проводљивост, A је константа, E_A је енергија активације за кретање наелектрисања, k је константа равнотеже, T представља радну температуру, а p_o је парцијални притисак кисеоника. N је вредност која зависи од врсте и броја дефеката, а за полупроводнике *n*-типа она је негативна. Енергија активације опада са температуром, и зависи од типа дефекта. Из вредности броја N може се одредити доминантан тип носилаца наелектрисања металног оксида, који може бити исти у целом опсегу концентрације кисеоника или се може разликовати за мале и велике парцијалне притиске. Већа вредност броја N означава већу осетљивост материјала и обрнуто [21], [37]. Присуство површинских дефеката је неопходно да би материјал могао да се користи као активни слој. Они настају бомбардовањем јонима или електронима или загревањем до високих температура и знатно мењају електронску структуру материјала [35].

За полупроводник *n*-типа где су кисеоничне ваканције доминантан тип дефеката, константа равнотеже k се према закону о дејству маса за реакцију описаног једначином 2 може изразити као:

$$k = [V_o^{\cdot\cdot}]n^2[p_o]^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

при чему је n концентрација електрона. При формирању једне кисеоничне ваканције, два електрона из 2*p* орбитале јона кисеоника прелазе у њима блиске слободне орбитале суседних катјона, а упражњено место остаје двоструко позитивно наелектрисано [38], [39]. Енергија настајања ваканције у металном оксиду се према теорије функционалне густине изражава као [40], [41]:

$$E_{vac} = E(MeO_{2-x}) + E(O) - E(MeO_2), \quad (15)$$

при чему је $E(MeO_{2-x})$ укупна енергија редукованог кластера коме је један кисеоник одузет, $E(O)$ укупна енергија једног изолованог атом кисеоника, а $E(MeO_2)$ укупна енергија нередукованог кластера. Неутралне ваканције су оне које су “задржале” два електрона која остају након што је кисеоник уклоњен [42]. Утврђено је да су неутралне кисеоничне ваканције (V_o) и једноструко

негативно наелектрисане ваканције ($V_o^{\cdot}$) нестабилније у поређењу са двоструко позитивно наелектрисаним, јер је њихова енергија формирања најнижа [42], [43]. Ово је у складу са законом електронеутралности у полупроводницима, на основу кога важи $V_o^{\cdot\cdot} = 2[n]$. Једначина 14 онда постаје [21]:

$$k = 2n^3[p_o]^{\frac{1}{2}}, \quad (16)$$

одакле се добија веза између концентрације електрона у проводној зони, n , и парцијалног притиска кисеоника [21]:

$$n \propto p_o^{-\frac{1}{6}}. \quad (17)$$

Следи да вредност N у једначини 3 која повезује проводљивост полупроводника са променом концентрације кисеоника износи приближно -6. Имајући у обзир да израз за константу равнотеже важи у случају када су кисеоничне ваканције најдоминантнији (или једини) тип дефеката, за полупроводнике у којима су присутни још неки облици дефеката, вредност N може одсупати од процењене [44]. Кисеоничне ваканције доприносе јонској проводљивости металних оксида, а електрони локализовани у близини катјона, електричној [45].

Поред савијања трака, у енергетској структури металног оксида, са повећањем концентрације кисеоника, положај Фермијевог нивоа се помера на доле, достижући коначну вредност када се зона осиромашења L прошири по читавој запремини зрна. Савијање трака престаје у неком тренутку пре него што је цело зрно постало осиромашено електронима. Међутим, положај Фермијевог нивоа још увек опада како се састав гаса у окружењу мења, и то доприноси расподелу потенцијалне енергије електрона по дубини зрна. Померај Фермијевог нивоа, изражен у термалним јединицама kT , зависи од атмосфере, а при константном саставу атмосфере, од величине зрна [32].

2.4 Особине активног слоја које утичу на осетљивост сензора

Осетљивост сензора је дефинисана једначином [46]:

$$S = \left(\frac{\Delta R}{\Delta O_2} \right) \cdot \frac{1}{R_0}, \quad (18)$$

где је ΔR промена отпорности активног слоја услед промене концентрације анализата, у овом случају кисеоника, ΔO_2 , а R_0 отпорност у одсуству анализата. R_0 се назива базна отпорност и мери се у протоку инертног гаса.

Интеракција сензора са гасом, односно рецепторска функција сензора, је у основи вођена морфологијом и микроструктуром активног материјала. У том контексту, у наставку текста су описани најважнији фактори који одређују осетљивост оксида метала на промене у окружењу, а донекле и степен у којем се та интеракција конвертује у мерљив сигнал [21].

2.4.1 Величина зрна

Током хемисорпције гасова, смањење концентрације слободних носиоца наелектрисања у запремини зрна D простире се унутар слоја просторног наелектрисања дебљине L . Однос

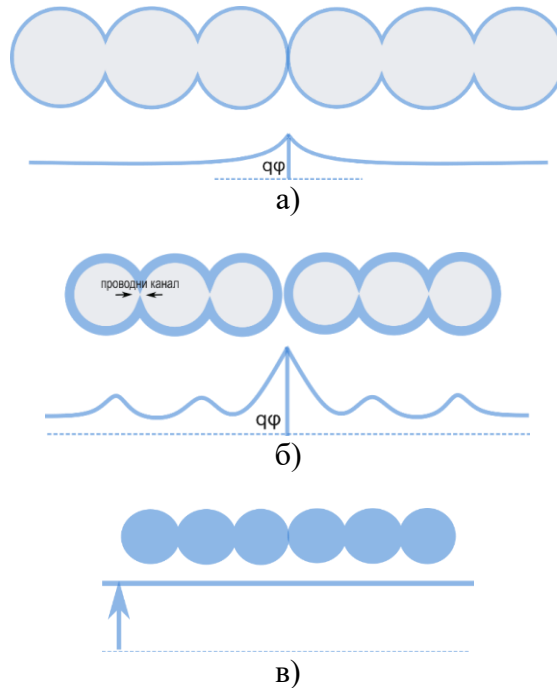
величине зрна и дебљине L , која је функција материјала и температуре, утиче на осетљивост активног слоја. Када важи да је $D > 2L$ (слика 4а), контактна површина између два суседна зрна је мала. Проводљивост је ограничена потенцијалним баријерама и експоненцијално зависи од исте, чинећи осетљивост у великој мери независном од величине зрна [47]:

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right). \quad (19)$$

У овом изразу q представља елементарно наелектрисање, k Болцманову константу, а T температуру. На основу поређења овог израза са једначином 13, уочава се да је количина енергије потребне за активацију проводљивости еквивалентна висини потенцијалне баријере за пренос наелектрисања између зрна. Према апроксимацији теорије слоја осиромашења кристалита, за површину зрна важи једнакост [47]:

$$q\phi_s \sim (N_t)^2. \quad (20)$$

Густина наелектрисања заробљена на поршини зрна N_t која се јавља у овом изразу је осетљива на присуство гасова који учествују у реакцији преноса наелектрисања са полупроводником. Дакле, у случају крупних честица, ефекат амбијенталних гасова на проводљивост активног слоја и, последично, на одзив сензора одражава се променом висине потенцијалне баријере [47].



Слика 4. Илустрација ефекта величине зрна на проводљивост и осетљивост активног слоја за случај када је: а) $D > 2L$; б) $D \approx 2L$; в) $D < 2L$, где стрелица показује помак читавог енергетског појаса. Област обојена плавом бојом представља слој осиромашења наелектрисањем дебљине L , односно област ниске проводљивости, док сива боја означава област високе проводљивости.

Плава стрелица показује померај енергетске структуре.

Када се дужина слоја просторног наелектрисања приближава величини зрна, али и даље је мања од њега ($D \approx 2L$), у запремини зрна формирају се мали проводни канали, тзв вратови дијаметра X , окружени слојем просторног наелектрисања, који учествују у проводљивости (слика 4б). Поред потенцијалне баријере на граници између зрна, од присуства гаса зависи и попречни пресек проводних канала, а он је сразмеран $(X - L)^2$. Стога, иако зависност описана једначином 19 и даље важи, однос ове две димензије, $\frac{X}{L}$, такође утиче на проводљивост [47]. Због тога што је проводљивост сада функција два параметара, осетљивост је побољшана.

Конечно, ако је $D < 2L$, слој просторног наелектрисања обухвата запремину свих кристалиста унутар зрна и оно је потпуно осиромашено слободним носиоцима струје (слика 4в). Проводни канали путем којих се крећу носиоци наелектрисања нестају и постигнута је максимална промена отпорности са променом концентрације амбијенталног кисеоника, односно највећа осетљивост. Енергетски нивои су скоро равни по целој структури међусобно повезаних зрна, и пошто нема значајних препрека за транспорт наелектрисања унутар кристалиста, укупна проводљивост је контролисана интракристалитном проводљивошћу [47], [48]. Овде се ради о јако финим честицама, чији механизам осетљивости и поред наведених чињеница није у потпуности разјашњен [47]. Модел формирања Шоткијеве баријере даје добре резултате за велика зрна металних оксида, али се за мања зрна морају узети у обзир ефекти закривљености. Дужина осиромашеног слоја у различитим полупроводничким оксидима креће се од 1-100 nm [48].

2.4.2 Остали структурни и морфолошки параметри

Поред величине зрна, остале особине активног слоја које имају утицај на одзив сензора су:

- величина кристалиста: зависност осетљивости од величине кристалиста није увек једнозначна. Наиме, мањи кристалисти не значе нужно већу осетљивост материјала. Ситнији кристалисти имају тенденцију ка агрегацији у веће честице како би се ослободили вишка површинске енергије, те се ово може негативно одразити на осетљивост [49], [50];
- број и расподела зрна и граница између зрна: присуство адсорбованих врста утиче на покретљивост носилаца наелектрисања, али су оне највише сконцентрисане у близини граница између зрна, те ова регија највише доприноси модификацији електричних карактеристика материјала [49]. Разлог за то је што су границе између зрна врста дефектне структуре у полупроводницима, и у њој се налази велики број површинских стања која могу да заробе или расеју слободне носиоце наелектрисања [29]. Важно је напоменути да границе између зрна заједно са Шоткијевим баријерама, представљају главне механизме проводљивости само у случају када важи $D > 2L$, као што је претходно објашњено. Такође, број и расподела величине зрна такође значајно утичу на храпавост слоја [51];
- храпавост површине: повећана храпавост резултира већом контактном површином између активног слоја и гаса, што побољшава осетљивост сензора [52].
- дебљина слоја: утиче на осетљивост сензора, тако што директно утиче на морфологију, порозност и храпавост. Постоји неконзистентност међу студијама у погледу уочених промена у осетљивости са повећањем дебљине [53]. Велики број резултата показује да

осетљивост опада са повећањем дебљине, али ова зависност зависи од микроструктурних дефекта присутних у осетљивом слоју, као што су микро пукотине, границе зрна, ивице и поре. Заправо, ови дефекти представљају путеве за продор гаса до унутрашњих слојева филма [54]. Танки филмови поседују бољу осетљивост због веће површине доступне за интеракцију са гасом, док се употребом дебљих слојева као осетљивог материјала може побољшати опсег линеарног мерења [55].

- стехиометрија оксида или другим речима, површински (у неким случајевима и испод површински) тачкасти дефекти, односно кисеоничне ваканције [21], [29];
- присуство допанта/адитива, који може бити оксид или метал [21].

2.5 Сензори кисеоника засновани на TiO_2 и CeO_2

Због изузетног капацитета складиштења кисеоника, титанијум(IV)-оксид (TiO_2) и церијум(IV)-оксид (CeO_2) су постали најчешће коришћени материјали за израду полупроводничких сензора кисеоника са применом у контроли услова сагоревања [56]. Сензори засновани на CeO_2 примењују се у анализи издувних гасова и за контролу ефикасности катализатора [57], док TiO_2 сензори због нешто мање осетљивости углавном имају прву функцију [44]. Ипак, хемијска стабилност TiO_2 је знатно боља [56]. У чистом, стехиометријском облику, оба оксида се понашају као изолатори са широким енергетским процепом [38], [39].

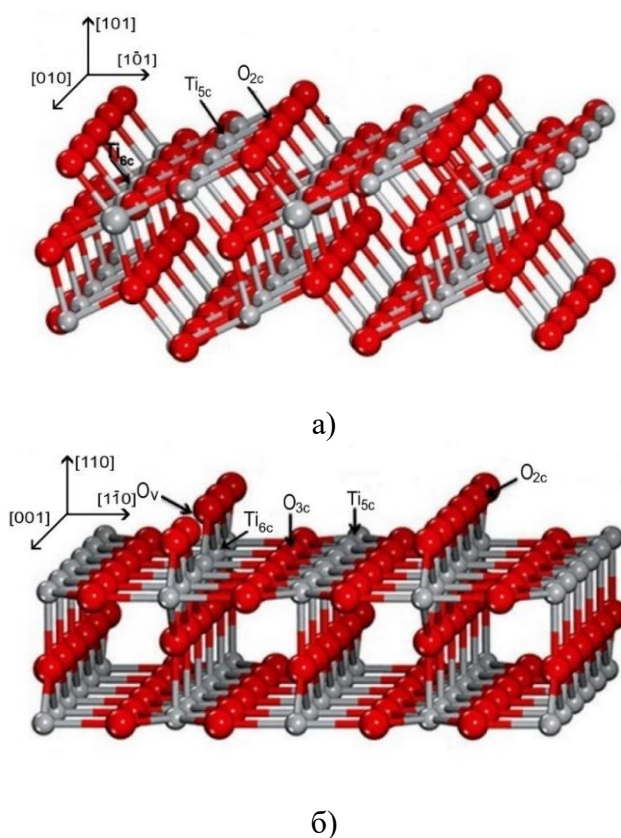
Нестехиометријски облици оксида, односно TiO_{2-x} и CeO_{2-x} , одликују се мањком кисеоника и као такви су од интереса за израду сензора кисеоника. Неке од метода за уклањање кисеоника су жарење у атмосфери редукујућих гасова, распршивање (*sputtering*), бомбардовање високоенергетским електронима или излагање рендгенским зрацима [58]. Због парцијалне јонске и електронске проводљивости које поседују, TiO_{2-x} и CeO_{2-x} се сматрају мешаним полупроводницима [18], [59], [60]. Међутим, с обзиром да је покретљивост електрона знатно већа од покретљивости јонских дефеката, сматра се да је укупна измерена проводљивост заправо електронска, бар при редукујућој атмосфери и малим одступањима од стехиометрије [60]. Због овога се TiO_{2-x} и CeO_{2-x} често сврставају у полупроводнике n-типа проводљивости [21], [60], [61]. Једини или макар доминантан облик дефеката који одређује тип проводљивости се може утврдити праћењем промене проводљивости са порастом парцијалног притиска кисеоника [62]. Битно је нагласити да тип проводљивости донекле зависи и од начина припреме материјала [37]. Енергетски процеп код TiO_2 и CeO_2 такође варира у зависности од методе синтезе, а поред тога и од карактеристика материјала, као што су дебљина слоја, величина честица и концентрација дефеката. Код анатазне фазе, енергетски процеп износи око 3,2-3,5 eV [58], [63], рутилне око 3-3,5 eV [58], [63], док за CeO_2 варира од 2,7 до 3,2 eV [64].

2.5.1 TiO_2 и CeO_2 као активни слојеви

Сензори кисеоника засновани на порозном слоју TiO_2 раде на температурама од 350 до 700 °C, јер се у овом интервалу успоставља термодинамичка равнотежа између TiO_2 и амбијенталног кисеоника [37]. Ипак, истраживања су показала да је TiO_2 осетљив на кисеоник чак и на собној температури, али механизам осетљивости још увек није у потпуности објашњен [61]. Реакција кисеоника са нестехиометријским TiO_2 одвија се у две фазе, од којих је прва хемисорпција

кисеоника са преносом електрона, која одређује брзину процеса адсорпције. Након тога следи дифузија кисеоника у унутрашњост оксида, која у зависности од температуре може изостати [61].

Теоријским прорачунима енергија јонизације и електронског афинитета атомског кисеоника у кристалним решеткама анатазне и рутилне фазе откривено је да је формирање ваканције на месту премешћавајућег кисеоника енергетски најповољније [65]. Премешћавајући кисеоник је двоструко координисани кисеоник који се налази изнад површине суседних Ti атома са којима је повезан. Методе синтезе у оквиру примене TiO_2 за детекцију гасова су углавном усмерене ка добијању рутилне кристалне структуре, јер је његова површина подложнија редукцији од површине анатаза. Притом, формирање ваканција на површини (110) равни је фаворизовано у односу на остале [65], [66]. На слици 5 приказане су кристална структура (101) равни анатаза без површинских дефеката и (110) равни рутила са недостатком једног кисеоника.



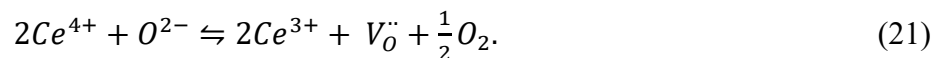
Слика 5. Модел кристалне структуре за: а) (101) раван анатаза; б) (110) раван рутила. “ O_{3c} ” означава троструко координисани атом кисеоника, “ O_{2c} ” премешћавајући, двоструко координисани, кисеоник, док је са “ O_v ” означена ваканција у рутилној структури настала на месту последњег. Петоструко и шестоструко координисани титанови јони су означени са “ Ti_{5c} ” и “ Ti_{6c} ”, редом. Сиве и црвене сфере представљају титанове, односно кисеоникове јоне. Слика је преузета из [67], уз дозволу *Royal Society of Chemistry*.

Због потешкоћа приликом синтезе чисте фазе, практична примена брукита је ограничена [68], [69].

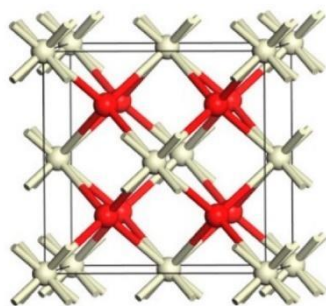
Након што је кисеоник уклоњен, два неспарена електрона из његове 2p орбитале остају локализована у 3d орбиталама два најближа Ti атома [66]. Међутим, електрони који остају заробљени у решетки немају особине електрона из проводне траке. Локализација електрона руши трансляциону симетрију кристала и изазива локалну дисторзију решетке услед измештања јона из своје првобитне позиције у решетки. На овај начин настаје поларон, квазичестица која је на енергетској скали смештена нешто испод проводне траке [70], [71]. Другим речима, поларон се формира када електрично поље електрона поларизује кристалну решетку, услед чега су анјони кисеоника и катјони метала изложени одбојним, односно привлачним силама [72], [73]. Поларонски електрон и електрон проводне траке представљају два различита носиоца наелектрисања, јер немају исту ефективну масу и енергију везивања (8). Поларон има већу ефективну масу и мању покретљивост од елементарног носиоца наелектрисања [72]. Према теорији коју је поставио S. I. Pekar, поларон, а не делокализирани електрон из проводне траке, је носилац струје у јонским чврстим материјалима [74]. Другим речима, локализовани електрон смештен у близини металног катјона преузима улогу електрона проводне зоне, али је механизам проводљивости другачији - познат као *hopping*. Термичком активацијом поларони прескачу потенцијалну баријеру и са одређеном вероватноћом, посредством кисеоничне ваканције, долазе до следећег јона који се налази у M^{4+} облику [74], [75]. У складу са тим, када се у даљем тексту говори о електрону из проводне зоне који учествује у хемисорпцији кисеоника мисли се на поларон.

На високим температурама, интерстицијални Ti^{4+} дефекти постају значајни јер дифундују до површине и делују као донори електрона кисеонику. Нагомилавање ових дефеката на површини или близу површине при ниским парцијалним притисцима кисеоника чини овај слој обогаћен титановим јонима. Због њихове ниже енталпије формирања у односу на остале дефекте, кисеоничне ваканције и Ti интерстицијали јони су дефекти који одређују стехиометрију TiO_2 која даље условљава проводљивост n-типа [76]. Међутим, у изразито оксидујућој атмосфери и на повишеним температурама, металне ваканције постају доминантан тип дефеката у кристалној структури TiO_2 . Овај тип дефеката је, као и кисеоничне ваканције, Шоткијев тип, али он делује као акцептор електрона јер је њихов енергетски ниво ближи валентној зони [76]. Због тога, промена проводљивости TiO_2 са повећањем парцијалног притиска кисеоника не мора бити линеарна и могућ је прелазак из n- у p-тип проводљивости уколико је концентрација ових унутрашњих дефеката велика, на температурама које зависе од присутне фазе [76], [77], [78]. Услед тога, при одређеној концентрацији кисеоника вредност N у једначини 13 прелази из негативне у позитивну [37]. При високим парцијалним притисцима кисеоника, проводљивост се не мора увек променити у p-тип, већ може бити мешаног карактера [78].

Упоређивањем резултата добијених теоријским прорачунима, закључује се да је енергија формирања ваканције у кристалној решетки SeO_2 [79], [80] у атмосфери која је осиромашена кисеоником знатно нижа, него у рутилној [65]. Такође, настајање двоструко наелектрисаних кисеоничних ваканција је енергетски фаворизовано у односу на интерстицијалне Se атоме, металне ваканције и неутралне или једноструко наелектрисане кисеоничне ваканције, што их чини најзасутпљенијим типом дефеката [60], [79]. У складу са тим, процењени степен промене проводљивости ($N \approx 6$) са повећањем парцијалног притиска кисеоника у једначини 13, ближи је реалној вредности него у случају TiO_2 . SeO_2 ефикасно апсорбује и ослобађа кисеоник као одговор на промену његове концентрације, што се изражава на следећи начин [57]:



Реверзибилност хемисорпције кисеоника се приписује брзом прелазу између Ce^{4+}/Ce^{3+} редокс стања [38], [80]. Према Нернстовој једначини, редокс-потенцијал Ce^{4+} је 1,6 eV, што чини ове јоне јаким оксидујућим средством и олакшава процес везивања и ослобађања кисеоника [81]. Ослобађање кисеоника доводи до формирања низа могућих CeO_{2-x} једињења са $0 < x < 0,5$ и недостатком кисеоника. CeO_{2-x} задржава исту кристалну структуру флуорита, која је таква да омогућава брзо заузимање слободних места за кисеоник након излагања истом [82].



Слика 6. Флуоритни тип структуре CeO_2 . Сивим сферама су представљени церијумови јони, а црвеним јони кисеоника [83]. Анјони заузимају осам тетраедарских интерстицијалних места, док метални катјони заузимају регуларна места кубне (FCC) решетке [84].

Параматер помоћу којег се описује осетљивост оксида на кисеоник и његова каталитичка активност назива се способност складиштења кисеоника (*oxygen storage capacity – OSC*). У случају CeO_2 , *OSC* је способност оксида да са променом атмосферских услова из оксидационих у редукционе, реверзибилно веже, односно отпусти O_2 , према једначини 21, делујући као пуфер. Способност складиштења кисеоника изражава се у количини адсорбованог кисеоника по јединици масе катализатора, тј $\mu mol(O_2)/g$ [85]. Битно је напоменути да се на вишим температурама, када долази до дифузије кисеоника до ваканција у запремини узорака, одвија процес асорпције. С обзиром на то да је *OSC* повезан са парцијалним притиском кисеоника, јасно је да његова већа вредност значи већу осетљивост активног слоја. *OSC* расте са температуром, али само до одређене границе, након чега се примећује негативан утицај раста зрна и губитка слободне површине [82].

За разлику од TiO_2 , место за стварање ваканција у кристалу CeO_2 није нужно позиција премештавајућег кисеоника, већ је често и у непосредној близини површински структурних дефеката и разликује се за различите кристалографске равни [86]. Пренос два електрона из 2p стања уклоњеног јона кисеоника у 4f стања два Ce^{4+} катјона резултује у формирању два оближња поларона Ce^{3+} , која не морају бити најближи суседи кисеоничној ваканцији. Као и у случају TiO_2 , проводљивост се одвија процесом *hopping-a*, и енергија активације E_A у једначини 13 односи се на овај процес [79]. Радна температура сензора заснованих на CeO_2 иста је као сензора заснованих на TiO_2 слојевима [21]. До одређене температуре реакција кисеоника и оксида ограничена је само на површински слој, као и код TiO_2 [81].

2.5.2 Недостаци сензора заснованих на TiO_2 и CeO_2

Упркос свим наведеним предностима сензора на бази металних оксида, и њиховог једноставног дизајна, њихова примена остаје ограничена и представља изазов у одређеним окружењима. Због високе отпорности оксида, при мерењу електричне проводљивости и одзива сензора јављају се значајне потешкоће уколико је адекватна опрема са широким опсегом мерења недоступна. Као што је већ речено, радна температура хемирезистивних сензора, укључујући и оне засноване на TiO_2 и CeO_2 , креће се у опсегу од 400-700 °C, а по неким изворима и до 900 °C [26], [87]. Рад на овако високим температурама представља један од главних недостатака ових сензора, због повећане потрошње енергије и додатних компликација при фабрикацији уређаја [88], [89]. Потреба за високим температурама је последица високе енергије активације, јонизационе енергије кисеоничних ваканција и температурно-зависног понашања адсорбованих кисеоничних врста. Висока енергија активације говори о томе да ће се при нижим температурама полупроводнички слој понашати као изолатор, што ће онемогућити мерење одзива сензора [87], [89]. Такође, селективност сензора заснованих на металним оксидима је често недовољна за поуздан одзив сензора [26].

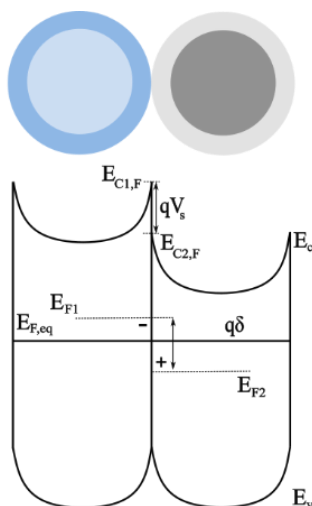
Тешко је одредити која температура је најбољи избор за практичну примену сензора [26]. Рад на високим температурама може да изазове промене у кристалној структури TiO_2 које утичу на његова сензорна својства. Прелазак из аморфне фазе у анатазну се одвија на 300 °C, а на вишим температурама (почевши од 450 °C) долази до фазне трансформације из анатазне у рутилну фазу [87]. Показало се да CeO_2 има највећу осетљивост на кисеоник на температури од приближно 700 °C [21]. Међутим, његова лоша термичка стабилност доводи до синтеровања на високим температурама, што, као и у случају TiO_2 , значајно смањује његову способност складиштења кисеоника [81], [90] и дугорочну стабилност одзива сензора [21], [91]. Са друге стране, температуре из нискотемпературног опсега (мањи од наведеног) нису довољно високе да потпуно уклоне органске насlage или десорбују одређене адсорбате. Због јако мале отпорности CeO_2 на тзв хемијско тровање CO_x гасовима, заостатак нечистоћа на површини умањује дугорочну стабилност електричног излазног сигнала [26], [81]. Слојеви CeO_2 и TiO_2 су веома осетљиви на влагу, што може утицати на облик сигнала или довести до деградације сензора [92], [93]. Један од начина да се ово превазиђе је рад на ниским температурама, чиме се омогућава боља селективност. Међутим, поред покривености површине, коадсорпције, хемијског разлагања и других површинских реакција, физичка својства полупроводничког материјала, као што су радна функција и концентрација слободних носилаца, такође зависе од температуре. Због тога се са променом радне температуре може утицати на осетљивост активног слоја [26]. На пример, према неким изворима [26], са повећањем температуре долази до смањења осетљивости, а узрок је повишена концентрација носилаца наелектрисања. Иако је TiO_2 често коришћен као активни слој, његова каталитичка активност је често мала. Ово условљава малу осетљивост, те треба бити опрезан да се променом температуре она додатно не угрози [49]. Још једно ограничење употребе TiO_2 је рекомбинација електрона и шупљина унутар његове електронске структуре, процес који доводи до губитка слободних активних места [94].

2.6 Мешани оксиди као активни слојеви

Побољшање перформанси полупроводничких сензора кисеоника представља главни изазов у развоју уређаја који би задовољили захтеве практичне примене. Један од најперспективнијих приступа овом проблему је сједињавање два различита оксида метала кроз директну синтезу или додавање једног оксида (допанта) другом. Тако се добијају нови материјали

са својствима која се значајно разликују од особина појединачних компоненти, познати као мешани оксиди. Системи мешаних оксида могу се поделити у три категорије. Прва категорија обухвата оне између чијих компонената долази до формирања различитих хемијских једињења. Неки од примера су ZnO-SnO₂ системи, у којима настају ZnSnO₃ и спинелски оксид Zn₂SnO₄, CdO-SnO₂ системи са награвеним спинелским оксидом Cd₂SnO₄, и CdO-In₂O₃ системи, за које је карактеристичан спинел CdIn₂O₄. Спинелски оксиди су класа јонских једињења који се састоје из два изразито електропозитивна јона метала и електронегативних јона кисеника. Њихова општа формула је AB₂O₄, A₂BO₄ или A₃O₄, у зависности од јонизационих стања катјона и анјона. Ова једињења одликује јединствена кристалне структуре, која је најприближнија FCC решетки. Нашироко се користе у електронској и ортоелектронској технологији, јер се њихове електричне особине могу лако оптимизовати допирањем [95], [96]. У другу категорију спадају они мешани оксиди у којима се услед структурне аналогије између саставних оксида формирају чврсти раствори, као што су TiO₂-SnO₂ материјали. Мешани оксиди у којима се не формира ни једињење ни чврсти раствор спадају у последњу, трећу категорију. Овакви системи представљају мешавине два оксида, а један од таквих је TiO₂-WO₃ [97].

Интеракције између различитих оксида могу довести до стварања нових електронских стања и побољшања каталитичких активности активног слоја. Промена електронске структуре у унутрашњости материјала, енергетског процепа, положаја Фермијевог нивоа итд., је најизраженија када се формирају једињења и чврсти раствори. Са друге стране, на површинске карактеристике мешаних оксида увелико утичу границе између зрна различитог хемијског састава [97].



Слика 7. Енергетски нивои зрна два различита полупроводника у контакту у равнотежном стању. Испрекидане линије представљају површинска стања настала услед прерасподеле наелектрисања. Због једноставности, савијање трака је исто за оба полупроводника [99].

Осим што утиче на морфологију насталих материјала, област формирања оксид-оксид границе (интерфејса) одликује се тзв хетероспојем који се понаша као диода. Спој са исправљачким карактеристикама се формира само уколико су испуњени одређени услови везани за енергетске нивое два полупроводника. Кључни фактор је драстична разлика у међусобном

положају проводне и валентне зоне, Фермијевог нивоа и последично, радне функције два полупроводника пре њиховог контакта. Ово доводи до прерасподеле наелектрисања на контакту два полупроводника, што резултира формирањем електростатичког потенцијала који условљава исправљачке карактеристике хетероспоја [98], [99]. Као и у случају истих полупроводника, јавља се савијање трака, мада оно не мора бити исто за оба полупроводника.

У примеру приказаном на слици 7, ивице проводне траке су пре контакта на истом енергетском нивоу, док су Фермијеви нивои (E_{F1} и E_{F2}) и радне функције $q\phi_1$ и $q\phi_2$ различити. У складу са условом за електростатичку равнотежу, два различита зрна која су у контакту морају имати исти положај Фермијевог нивоа. Да би се то догодило, долази до прерасподеле наелектрисања и, последично, причвршћивања (*pinning*) Фермијевих нивоа на нове енергетске вредности. Генерисањем локалног контактнoг потенцијала у области контакта компензује се разлика Фермијевог нивоа која је постојала између изолованих зрна [99]. Вредност овог електростатичког потенцијала, означеног као $q\delta$ на слици 7, изражава се на следећи начин [32]:

$$q\delta = E_{F1} - E_{F2} = q\phi_1 - q\phi_2. \quad (22)$$

Примећује се да је $q\delta$ вектор чији смер зависи од предзнака разлике Фермијевих нивоа.

Начин причвршћивања Фермијевих нивоа је у суштини сличан процесу који се одвија при контакту између метала и полупроводника. N. Yamazoe и K. Shimanoe су постулирали да, за оксидне полупроводнике, у прерасподели наелектрисања површинско наелектрисање преовладава над оним у унутрашњости материјала [99]. Према томе, да би се Фермијеви нивои изједначили, оба полупроводника морају имати довољан број слободних површинских стања [99], [100]. Причвршћивање Фермијевог нивоа се сматра готовим када наметнути спољни потенцијал више не може да модулише његов положај [100]. Изједначавање Фермијевих нивоа доводи до стварања разлике у ивицама на савијењим енергетским тракама два зрна, qV_s , која једнака:

$$qV_s = E_{C1} - E_{C2} = (E_{C1,F} - E_{F1}) - (E_{C2,F} - E_{F2}) \quad (23)$$

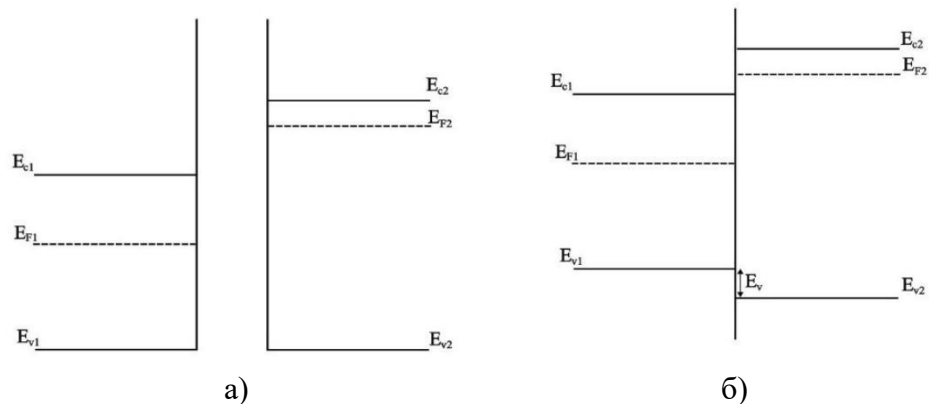
У случају када су положаји проводних трака исти, вредност qV_s је једнака контактном потенцијалу $q\delta$. Разлика у проводним (и валентним) зонама настаје да би се успоставила струја под условима нултог примењеног напона, која полупроводнике у контакту доводи у равнотежно стање.

Једначина 22, у којој фигурише позитиван или негативан предзнак, указује на то да хетероконтакти могу имати велики утицај на претварачку функцију сензора. Међутим, контакт два полупроводника мора бити идеалан, што значи да на интерфејсу нема дефектних стања која би утицала на успостављање термалне и електростатичке равнотеже. У том случају, електростатички потенцијал смањује покретљивост електрона који се крећу у правцу његовог негативно наелектрисаног краја, без утицаја на електроне који долазе из других праваца и мигрирају ка позитивној страни. Другим речима, електрони који немају довољну енергију да превазиђу ову потенцијалну баријеру, расејавају се на интерфејсу између два зрна. Ипак, улога контактнoг потенцијала у обликовању одзива сензора је значајна само ако је структура активног слоја правилно дизајнирана. У таквим случајевима, одзив сензора на промене у атмосфери одређују два фактора: промене површинске густине електрона изазваним везивањем кисеоника и смањена покретљивост електрона који пролазе кроз контакт. Са друге стране, отпорност контакта између потпуно идентичних зрна (хомо-контакт) зависи искључиво од површинске густине

електрона зрна, и обрнуто је пропорционалан тој вредности. Ово доводи до побољшане осетљивост сензора заснованих на мешаним оксидима у односу на сензоре засноване на активном слоју чистих оксида. У теорији, уколико је слој осиромашења једнак запремини зрна, одзив слоја мешаних оксида може бити чак двоструко већи. Повећање осетљивости је условљено великом разликом у Фермијевим нивоима. За успостављање контактнoг потенцијала није неопходно да физичке и хемијске особине два полупроводника буду различите; довољно је да се они разликују по величини зрна или густини дефеката [32], [99].

Наведени пример представља најосновнији модел контакта између два полупроводника. С обзиром да је проводљивост материјала који се испитују у оквиру ове тезе n-типа, дискусија у наставку се односи на хетероспој који се формира између два таква полупроводника. У случају приказаном на слици 8а, полупроводник 1 је умерено n-допиран, док је полупроводник 2 високо n-допиран, са Фермијевим нивоом мало испод ивице проводне зоне. Такође је уведена претпоставка да је контакт идеалан, без дефектних стања на интерфејсу и неслагања између параметара решетке две кристалне структуре. Ако се положаји ивица проводне зоне на енергетској скали не поклапају, као што је то случај у примеру на слици 8, уводи се нови параметар полупроводничке структуре, помак траке, ΔE . Он представља релативни положај максимума две валентне зоне (ΔE_V), или два минимума проводне зоне (ΔE_C). Најчешћа, али веома упитна претпоставка, је да је релативна позиција енергетских нивоа последица структура поравнања вакуумских потенцијала два полупроводника. Тада би се помак трака ΔE_C дефинисао као у случају Шоткијевог модела за спој метал-полупроводник, разликом у афинитетима према електрону [34]:

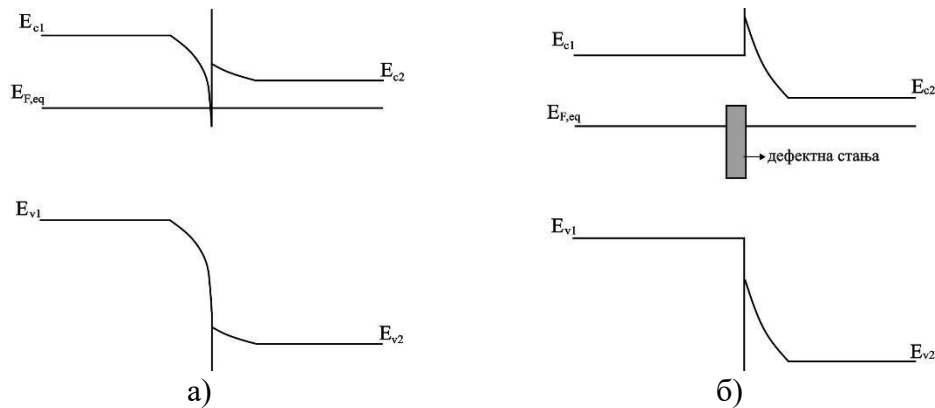
$$\Delta E_C = \chi_I - \chi_{II}. \quad (24)$$



Слика 8. Енергетски дијаграми два полупроводника, при чему је први умерено n-допиран, а други високо n-допиран, чије се положаји проводних зона не поклапају: а) полупроводници су одвојени у простору; б) два полупроводника су доведена у контакт, али електростатичка равнотежа није постигнута (Фермијеви нивои се не поклапају) [34].

Афинитет према електрону је дефинисан за “слободну”, тако да је тешко одредити његову вредност на интерфејсу чврсто-чврсто. Зато се као заједнички нивои за поравнавање користе други микроскопски нивои изведени из енергетске структуре два полупроводника. Међутим, ниједан од ових приступа не узима у обзир да електронска стања, чак и она на идеалном

интерфејсу, могу да формирају диполни слој атомских димензија. Зато би разумно било претпоставити да се две енергетске структуре, тј помак траке, распоређују тако да се добије нулти дипол на интерфејсу. Поравнање у овом случају дешава се у обиму неколико атомских слојева на самом интерфејсу. Када је вредност помака опсега ΔE процењена, теорија просторног наелектрисања се користи да би се коначно одредило савијање траке, које је различито на свакој страни хетероконтакта [34].



Слика 9. Формирање хетероконтакта између два полупроводника чији се положаји проводних зона не поклапају: а) полупроводници су у термалној равнотежи, са идеалним интерфејсом без икаквих дефектних стања; б) хетероконтакт са високом густином електронских стања на интерфејсу [34].

У примеру идеалног споја на слици 9а) негативно просторно наелектрисање у полупроводнику I је поништено позитивним просторним наелектрисањем јонизованих донора у осиромашеном слоју полупроводника II. Битно је напоменути да су димензије у оквиру којих се одвија ефекат изједначавања Фермијевих нивоа потпуно различите од димензија које одговарају поравнању структуре енергетског појаса које доводи до ΔE_V . Енергетска разлика, ΔE_V , се одржава компензацијом наелектрисања унутар једног или два атомска слоја и густином наелектрисања реда величине 10^{15} cm^{-2} (густина једног слоја), док ефекти просторног наелектрисања укључују густину елементарног наелектрисања од око 10^{12} cm^{-2} или мање, и то на скали дужине од неколико стотина ангстрема. На крају, дефекти на интерфејсу као што су атоми нечистоћа, дислокације и некомпензоване висеће везе, могу довести до генерисања електронских стања у енергетском процепу у области контакта полупроводника. Они могу модификовати положај Фермијевог нивоа и допринети укупном наелектрисању на интерфејсу, у зависности од свог наелектрисања. Као последица, долази до додатног савијања траке, а самим тим и помака ΔE_V . Један од разлога за одступање од идеалног хетероконтакта може бити непударна решетки два изолована полупроводника. Значајна разлика у параметрима кристалних решетки може довести до настајања различитих типова дислокација, које представљају врсту границе на зрнима [34]. Енергетски дијаграм хетероконтакта који настаје у случају неидеалног хетероконтакта приказан је на слици 9б).

Бројне студије које је баве испитивањем сензорних особина мешаних оксида су откриле њихове каталитичке и електронске особине које су супериорније у односу на чисте оксиде. Потенцијал мешаних оксида $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ и $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ у детекцији кисеоника и отровних гасова

попут CO је препознат у многим радовима [101], [102], а у скорашњем истраживању из 2018. године, електронска и каталитичка својства TiO_2 су успешно побољшана додатком допанта, IrO_2 , методом премазивања потапањем [103]. Студија спроведена нешто раније, 2015. године, од стране Uzunoglu и сарадника, показала је да се значајно побољшање укупне способност складиштења кисеоника CeO_2 постиже додатком ZrO_2 или директном синтезом $\text{CeO}_2\text{-ZrO}$ [85]. Преглед литературе показује да ниво побољшања зависи од начина синтезе и масеног односа компонената, при чему различите методе синтезе захтевају специфичне саставе како би се постигли оптимални резултати. На пример, за материјале синтетисане сол-гел методом, највиша вредност OSC-а измерена је за узорак састава $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2=0,8:0,2$ [104], [105]. Насупрот томе, у студији у којој је коришћена метода копреципитације на собној температури, оптималан састав био је онај са ZrO_2 у вишку [85]. У поменутом истраживању [85] испитиван је утицај различитих оксида на укупну способност складиштења кисеоника CeO_2 . Утврђено је да додатак TiO_2 или CuO примарном оксиду резултује у већем порасту његове OSC вредности у поређењу са додатком ZrO_2 . Ово важи у случају када масени удео TiO_2 не прелази 0,5, а у случају $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ уколико је CuO у вишку. Међутим, термална отпорност мешаних оксида који садрже CuO је јако мала, што смањује њихову дугорочну каталитичку активност [85].

2.6.1 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ мешани оксиди као осетљиви слојеви

Последње две деценије сведоче о растућем броју истраживања који се баве мешаним оксидима састављеним од TiO_2 и CeO_2 испитивањем њихове примене у детекцији кисеоника и гасова који садржи кисеоник. Бројни резултати потврђују њихову побољшану осетљивост у поређењу са чистим компонентама. Експериментално је показано [106], [107], [108] да је ово повезано са повећаним степеном осиромашења кисеоником и редукованим MO_{2-x} ($M=\text{Ti, Ce}$) врстама које су стабилније него у структури чистих оксида. Познато је да редукција металних катјона до стања M^{3+} може допринети осетљивости ових материјала и при изузетно ниским концентрацијама гаса. Велика концентрација кисеоничних ваканција нађена је у наноструктурираним композитима направљеним комбинацијом анодизације, хидротермалних медота и жарења у циљу побољшања фотострује TiO_2 у видљивој области спектра. Оптимални услови синтезе довели су до успостављања хетероспоја са исправљачким својствима на $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ интерфејсу. На енергетској скали, у области хетероспоја, ови дефекти смештени су непосредно испод проводне зоне TiO_2 [109]. У оквиру истраживања [110], измерена је висока осетљивост танких $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ филмова на кисеоник у концентрацијама између 100 ppm и 10000 ppm. Поред тога, сензори засновани на овим филмовима пружају могућност рада на температури нижој од типичних за сензоре засноване на металним оксид, тачније 470 °C. Одговор уређаја је такође зависио од састава мешаних оксида – сензори засновани на материјалима са вишком CeO_2 имали су већу осетљивост од осталих. Танки $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ филмови синтетисани воденом сол-гел методом у раду [111] показали су одличну осетљивост на присуство CO. Одзив сензора заснованог на овим филмовима био је јако висок, и то при јако ниским концентрацијама овог гаса и на радној температури од 200 °C [111]. Даље, значајно побољшање осетљивости на кисеоник слоја TiO_2 постигнуто је облагањем његове површине нанометарским CeO_2 честицама, али је радна температура била стандардна за чисте оксиде метала (око 700 °C) [112]. За синтезу су коришћени прекурсор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у раствору урее и претходно синтетисани прах TiO_2 . Постоје разне форме чврстих раствора ова два оксида, у којима оба метална јона могу бити у истим оксидационим стањима или различитим, 4+ и 3+. На пример, у прву групу спадају CeTi_2O_5 и CeTi_2O_7 , а у другу CeTi_2O_6 , у коме су оба јона у тетравалентом стању [113]. Тип кристалне

структуре који настаје зависи од параметара синтезе, температуре, атмосфере, као и од масеног односа оксида. Прегледом литературе закључује се да је најчешће коришћена метода за синтезу мешаних оксида сол-гел метода.

Као што је већ поменуто, за оптимизацију перформанси сензорних уређаја пресудан је начин припреме активног слоја и третмана по завршетку синтезе. Метода синтезе и услови при којима се она одвија одређују величину честица и пора, карактеристике граничне области између зрна и нестехиометрију површине. Наведени параметри дефинишу микроструктуру површине активног слоја, а тиме и рецепторску функцију сензора [29], [114]. Припрема $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ мешаних оксида до сада се углавном ослањала на различите конвенционалне хемијске приступе. Поред претходно наведених метода, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ синтетисани су и методом копреципитације из раствора, методом микроемулзије и сувом импрегнацијом допаната [115]. Међутим, хемијске методе често подразумевају употребу токсичних хемикалија и органских растварача. Ово оставља дугорочне еколошке последице по животну средину и захтева посебне мере предострожности при руковању и одлагању токсичних нуспроизвода. Додатно, хемијске методе синтезе могу бити енергетски захтевне и економски неисплативе за индустријску примену. Неке од њих укључују вишестепене процесе који могу бити тешки за контролу и оптимизацију у комерцијалне сврхе, или захтевају рад на високим температурама и притисцима [116], [117], [118], [119], [120]. У време еколошких изазова и све оскуднијих енергетских ресурса, улажу се значајни напори да се умањи ризик од додатног загађења у свим сферама - од индустрије и науке до свакодневног живота [121]. Као одговор на растућу потребу за одрживим методама синтезе са минималним утицајем на животну средину, у оквиру ове тезе испитује се примена алтернативног приступа за припрему $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ активног слоја – високоенергетског млевења у планетарном кугличном млину.

2.7 Куглични млинови

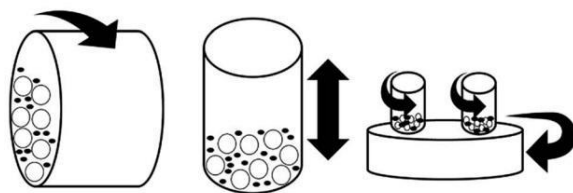
Развој алтернативних метода синтезе није мотивисан само економским и еколошким факторима, већ и потребом за супериорним својствима добијених материјала. У том контексту, савремене механохемијске методе, попут реактивне екструзије и млевења куглицама, недавно су се истакле као једноставни и ефикасни начини синтезе каталитички активних материјала [121]. Концепт механичке обраде материјала познат је још од давнина. Прва забележена механохемијска реакција датира из 4. век пре нове ере и везана је за млевење цинобера у присуству сирћетне киселине у бакарној посуди, у циљу добијања елементарне живе. Ово је највероватније и прва документована метода за добијање елементарног метала из једињења. У средњем веку, механохемија се користила се у рударству и металургији. У експериментима спроведеним 1820. године, Мајкл Фарадеј је успео да издвоји сребро из сребрног хлорида помоћу тучка и малтера у присуству цинка, бакра, калаја или гвожђа. Међутим, рад Керија Лија објављен почетком 1890-их представљао је прекретницу у начину на који је механохемија дефинисана. Показано је да механохемијске реакције могу да дају сасвим другачије производе у односу на термичке, фаворизујући разлагање живе и халогенида сребра до елемената уместо топљења или сублимације. Сматра се да је нобеловац Вилхелм Оствалд (1853-1932) први класификовао механохемију као једну од четири поддисциплине хемије, поред термохемије, електрохемије и фотохемије. Његова подела била је заснована на различитим врстама енергије којима се реакција, или било која хемијска промена, иницира [122].

Примена механохемије значајно је проширена у прошлом веку захваљујући развоју напредних, аутоматских високоенергетских млинова са куглицама. Данас, механохемија је нашироко призната као грана хемије која се бави свим физичкохемијским или хемијским

трансформацијама које су изазване дејством механичких сила. Иако је првобитно примењивана у металургији, ова мултидисциплинарна наука је временом привукла пажњу истраживача из различитих области, укључујући органску, органометалну и неорганску хемију, као и инжењерство материјала [121].

Млевење куглицама је врста механохемијске синтезе која се користи за иницирање реакције између чврстих реактанта, уситњавање праха и хомогенизацију праха или емулзија. Ова економична метода нуди значајне предности у односу на конвенционалне хемијске методе, као што су смањена потрошња енергије, спречавање настанка штетног отпада, и рад без потребе за токсичним прекурсорима и компликованим процедурама. Велике количине прашкастог катализатора, легура и керамике могу се добити при амбијенталним условима у кратком временском периоду, што механохемију чини погодним алатом за индустријску примену. У зависности од материјала који се третира, користе се опреме различитог дизајна и материјала [116], [118], [120], [122].

Куглични млинови се деле на два групе у зависности од начина њиховог рада, а то је директно и индиректно mleвење посредством медијума. У првом случају ваљак или механичке осовине делују директно на честице узорка и преносе им кинетичку енергију. У другом случају, кинетичка енергија се најпре предаје комори млина (или посуди за mleвење), а затим и медијуму за mleвење унутар ње [123]. Кретање посуде по одређеном образцу доводи до међусобних интеракција елемената медијума за mleвење, као и до њихових судара са посудом. Када су честице ухваћене, односно „заробљене“ у овим интеракцијама, кинетичка или топлотна енергија се преноси на њих чиме се иницира структурална или хемијска промена. За фино уситњавање честица, поготову керамике, до микронских и мањих димензија, најчешће се користе млинови са индиректним mleвењем. Медијум за mleвење се може састојати од куглица, шипки, каменчића, перли итд [124]. Млинови у којима се као медијум користе куглице, односно куглични млинови, су најраспрострањенија врста млинова. На основу кретања коморе (посуде) за mleвење, подељени су у три групе: хоризонтални млинови са куглама, вибрациони млинови (шејкери) и планетарни млинови (слика 10).



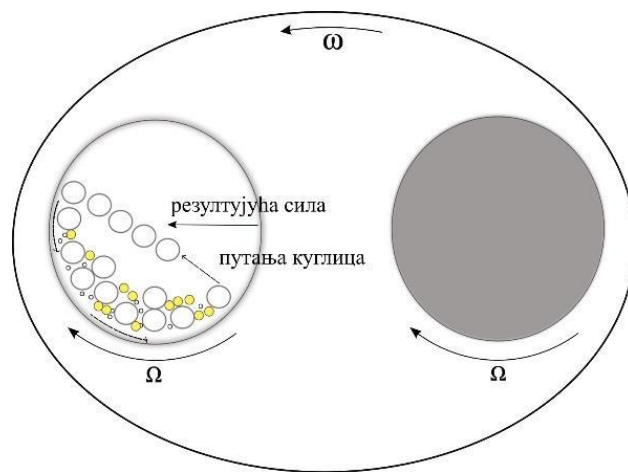
Слика 10. Приказ различитих типова кугличних млинова: хоризонтални млин са куглама, вибрациони млин и планетарни млин. Стрелицама су показана кретања тела млина, односно посуде за mleвење [123].

Млинови који припадају првој групи састоје се од цилиндра делимично испуњеног углавном челичним куглицама које се окрећу око његове уздужне осе. Код ове врсте опреме, ефикасност процеса у највећој мери зависи од пречника млина. Већи пречници омогућавају већу висину пада и последично енергија која се преноси на кугле је већа. У вибрационим млиновима посуда која садржи узорак и медијум за mleвење осцилује високом фреквенцијом напред-назад. Важни фактори, у овом случају, су фреквенција вибрација, тј. амплитуда вибрација, и маса

медијума за млевење. Коначно, у планетарном млину посуде су постављене усправно на ротирајући потпорни диск и окрећу се око сопствене осе у правцу супротном од правца кретања диска [123]. У овој тези коришћен је управо овакав тип млина, и зато ће наредни одељак бити посвећен детаљном објашњењу његовог принципа рада.

2.8 Високоенергетско млевење у планетарном кугличном млину

Планетарни куглични млинови су погодни за обраду и развој материјала због њихове добре поновљивости, безбедног руковања и брзине процеса. У односу на остале типове, планетарни млинови омогућавају једноставније подешавање и олакшано чишћење. Истовремена ротације и посуде и диска доводи до учесталих и снажних судара куглица или куглица са зидом посуде. Услед тога, честице у посудици су подвргнуте интензивним напрезањима. Због велике количине енергије која се акумулира унутар посуде током млевења, овај тип обраде материјала назива се и високоенергетско млевење у планетарном кугличном млину. Планетарни млинови су подједнако ефикасни за рад при влажним и сувим условима, односно у присуству и без присуства течног медијума, омогућавајући синтезу јако финих честица нанометарских димензија. Ови уређаји, који се у различитим конфигурацијама користе више од 100 година, обично су опремљени са 2 или 4 цилиндричне посуде за млевење, што може повећати принос реакције [125]. Због специфичне конструкције, односно комплексног кретања коморе за млевење и јаких центрифугалних сила које делују на куглице, данас се планетарни млинови праве у димензијама погодним за лабораторијске потребе, са посудима величине до 1 литра. Упркос томе, они имају широку примену у индустрији производње иновативних материјала који се могу користити у комерцијалне сврхе. Процесом млевења у планетарном млину могу се добити материјали чија синтеза путем конвенционалних метода није могућа, као што је нова флуоритна форма Bi_2VO_2 или синтерована керамика нанометарске величине зрна. Такође, високоенергетско млевење је једна од најфинијих и најједноставнијих савремених метода за добијање различитих наноструктура [125].



Слика 11. Шематски приказ хоризонталног попречног пресека коморе планетарног млина за случај када диск и посуда ротирају у супротним правцима. Испрекидане линије означавају трајекторије куглица унутар посуде [126].

Посуде за млевање су симетрично постављене на ротирајући потпорни диск, који их својим погонским механизмом истовремено ротира око сопствених оса. Оваква конфигурација подсећа на кретање планета у Сунчевом систему, па отуда и назив овог типа млина [121]. На месту једне посуде може бити постављен контра-тег који има исту масу као и посуда са узорком. Планетарни млинови се могу програмирати тако да диск и посудица ротирају у истом или контра-смеру. Специфична кинетичка енергија једне куглице не зависи од релативног смера ротације посуде и увек расте са брзином ротације диска. Међутим, број судара између куглица по јединици времена је већи када посуда ротира у супротном смеру, па се из тога разлога млевање у већини случајева одвија при оваквим условима [127].

Хоризонталан пресек планетарног млина приказан је на слици 11. Истовремене ротације посуде и диска у контра-смеровима стварају центрифугалне силе које се наизменично синхронизују и супротстављају једна другој, дајући резултујућу силу која одређује кретање куглица. Када су две компоненте синхронизоване, куглице се заједно са прашкастим узорком котрљају дуж унутрашњег зида посуде, стварајући трење. Затим, под дејством супротних центрифугалних сила, бивају нагло одбачене и сударају се са супротном страном зида посуде која је “обложена” прашкастим узорком, производећи ударни ефекат. У тренутку удара, медијум за млевање има веома високу енергију, јер ефективна центрифугална сила може имати интензитет и до 20 пута већи од гравитационог убрзања [126]. Из тог разлога, утицај гравитационе силе при прорачунима кинематике у планетарном млину се занемарује.

Угаону брзину ротације диска, ω , одређује оператор, док посуде за млевање ротирају угаоном брзином Ω најчешће у супротном смеру [128]. Угаона брзина посуде зависи од конструкције млина, тачније од преносног односа механичке енергије, k , чија се вредности дефинише као [129]:

$$k = -\frac{\Omega}{\omega}. \quad (25)$$

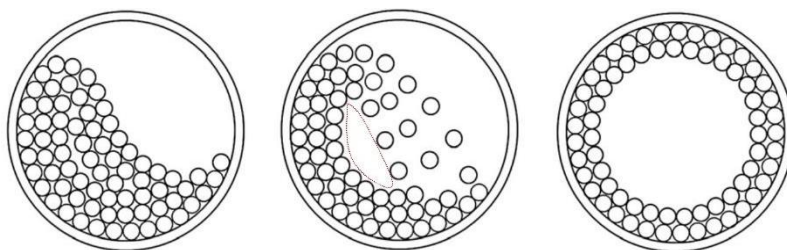
Преносни однос може бити позитиван или негативан у зависности смера ротације диска и посуде [119]. Већина лабораторијских млинова дизајнирана је тако да је k фиксна вредност, приближно једнака јединици, што значи да потпорни диск и посуда за млевање направе упоредив број обртаја у минути. Међутим, показало се да механички процеси у млиновима са већим преносним односом могу бити ефикаснији.

Путања коју куглице прате под утицајем “планетарног кретања” посуде за млевање зависи од врсте и интензитета механохемијских сила. Преносни однос је параметар којим се описује динамика куглица, па се зато назива и критични однос, N_c . На основу тога колико је однос две угаоне брзине у датом тренутку приближан критичном, разликују се каскадни, катарактни и центрифугални режим (слика 12). Сваком режиму одговара специфични образац кретања куглица за млевање [129].

Дејство механохемијских сила на прашкасти узорак постоји само испод критичне вредности и појачава се са порастом брзине ротације. Област преносних односа испод критичног одговара каскадном режиму. Куглице се до одређеног угла крећу заједно са посудом, а затим се котрљају низ падину која се формира током ротације. Фрагменти куглица клизе један преко другог, без удараца о супротну страну зида након параболичне путање. За разлику од катарактног режима где је главни начин механичког дејства ударна сила, код каскадног то је абразија површинског слоја узорка која се одвија у одређеном региону унутар гомиле куглица [119].

Ударни ефекат постоји, мада је он знатно мањег интензитета него у катарактном режиму. Након удараца, куглице не остају у додиру са површином, јер је резултујућа сила усмерена ка унутрашњости посуде [130]. Чврстоћа и специфична површина материјала су најважнији фактори који одређују ефикасност млевења. Према томе, за исти материјал, промена изазвана уситњавањем је израженија код узорка са ситним честицама [131]. Када се однос две брзине приближава критичном, фреквенција удараца и кинетичка енергија која се преноси се повећавају, а са њима и сила трења. Режим рада млина прелази у катарактни [129]. Током катарактног кретања куглица, део куглица увек клизи по унутрашњој површини зида, пратећи катарактну путању. Преостали део се креће параболичном, катарактном путањом и удара о супротну страну зида. Вероватноћа да се куглица нађе између две одвојене фракције је мала, па се ова област назива мртва зона [132]. Врло често један од ова два режима рада има парцијалне карактеристике оног другог, што је познато као мешани режим [133].

Међутим, изнад критичне вредности, N_c , једнакост 25 престаје да важи. Куглице остају стабилне, причвршћене за зидове посуде и не врше ударну силу на узорак, што је познато као центрифугално кретање или центрифугални режим [130], [134], [135]. Једина интеракција између узорка и куглица може бити посредством сила трења, па је самим тиме и учинак млевења слаб [130]. Из наведених разлога, при избору параметара млевења неопходно је водити рачуна да преносни однос не превазилази критичну вредност.



Слика 12. Типови трајекторије куглица у планетарном млину: а) каскадни ($k < N_c$); б) катарактни, ($k \approx N_c$); в) центрифугални, ($k > N_c$). Црвеном испрекиданом линијом означена је мртва зона у катарактној путањи. Преузето из [119] и измењено.

За дате димензије млина, преносни однос варира са променом услова млевења [134]. Параметри који утичу на његову вредност имају директан утицај на ефикасност механохемијског процеса, и то су:

- брзина ротације диска или посуде при константном односу брзина: енергија удара и судара расте са повећањем брзине ротације;
- време млевења: енергија која се акумулира током млевења расте пропорционално са временом трајања процеса; међутим, после одређеног периода, апсорбована енергија достиже сатурацију или изазива промене супротне очекиваним, нпр декомпозицију продукта [119].
- однос укупне масе куглица и масе узорка, BPR (*ball-to-powder-ratio*): у зависности од величина куглица за млевење, одређена количина куглица је неопходна за висок принос продукта. За млевење у млину малог капацитета препоручени масени однос је 10:1. У

случају млинова већих димензија, попут атритора, то је најчешће 50:1 или чак 100:1. Независно од величине млина, суво млевење достиже своју највећу ефикасност када је око 50 % запремине посуде испуњено куглицама и узорком. Употреба већег броја куглица ограничава њихово кретање и умањује дејства удараног ефекта [136].

- величина куглица: кинетичка енергија која се преноси на узорак зависи од полупречника куглица [119]. Одговарајућа величина куглица може повећати ефикасност млевења, без или са минималном појавом агрегација честица [137].
- агенси за контролу процеса: површински активна једињења, углавном органског састава, користе се да би се минимизирала агрегација честица [121]. Најчешће се додају узорцима који су склони великим пластичним деформацијама. У зависности од облика у коме се налазе, чврстом, гасном или течном, ови агенси могу изазвати стварања додатне силе трења [136].
- атмосфера: иако не утиче на вредност преносног односа дефинисаног једначином 25, млевење у условима контролисане атмосфере може побољшати квалитет добијеног производа. Увођењем интерног гаса у посуду за млевење спречава се контаминација или оксидација узорка [136].

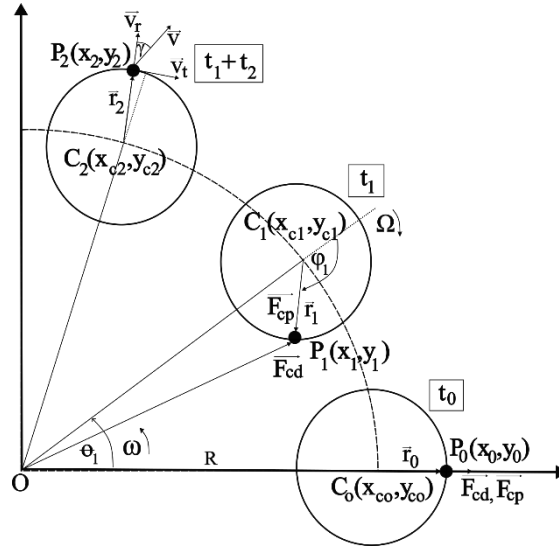
Варијација претходно наведених параметара доводи до промена у интензитету и учесталости удара, енергије напрезања узорка, као и количини праха заробљеног између куглица, чак и у оквиру истог режима. Услови мерења се подешавају у зависности од природе узорка и жељеног ефекта млевења. На пример, када је циљ третмана аморфизација узорка и формирање метастабилне фазе током механичког легирања, неопходно је радити под „меким условима“ како би сила трења била максимална. Ово подразумева млевење при ниским вредностима *BPR*-а и употребу куглица малих величина. Мање куглице се такође користе ако је од интереса ефикасније мешање и/или велики број судара. Јасно је да наведени параметри млевења нису потпуно независни једни од других, са изузетком атмосфере у којој се млевење одвија [119].

Са порастом односа укупне масе куглица према маси узорка расте и сила трења између узорка и куглица. Као резултат, динамика куглица мења се од каскадног, преко катарактног, до центрифугалног режима. Исти ефекат има и повећање брзине ротације диска, али само до одређене границе [119]. Вредност преносног односа услед утицаја поменутих параметара одступа од предвиђене, која је добијена применом теоријског модела кинематике куглица. Због тога, за сваки узорак и услове млевења потребно је експериментално одредити оптимални опсег брзина који се налази испод критичне. Према неким изворима, куглице се крећу катарактном путањом при односима између 75 и 85 % критичног односа [138], а неки наводе да овај опсег одговара чистом каскадном кретању. Мешани режим рада такође може бити узрок неслагања експерименталних података са израчунатим, који су изведени из модела појединачних трајекторија [133]. Након провобитног пораста, ефикасност млевења опада када критични однос достигне 90 % критичне брзине. Куглице се подижу до одређене висине а затим нагло падају, вршећи додатно дејство на узорак, што изазива агрегацију честица [132].

2.8.1 Механохемијске силе у планетарном млину

При израчунавању резултујуће силе, укупан процес који се одвија у посуди за млевење посматра се као еквивалент кумулативног ефекту удара појединачне куглице о зид бочице који се

понавља. Другим речима, претпоставља се да се куглице међусобно не ометају у кретању. Стога би процес механичке обраде у планетарном млину могао да се опише динамиком кретања једне куглице. Притом, куглица се посматра као тачкасто тело коначне масе m и радијус вектора $\vec{r}_i$, које се „без клизања“ и без трења креће по зиду посуде.



Слика 13. Шематски дијаграм положаја куглице за млевење унутар посуде у почетној тачки њеног кретања (t_0), тачки одвајања (t_1) и тачки судара ($t_1 + t_2$). Испрекиданим линијама приказана је транслације посуде услед ротације диска [139].

За почетак референтног система у коме се посматра кретање куглице узет је центар диска. Растојање између координатног почетка и центра посуде, односно дужина праве ОС, је означено са R , док је растојање између куглице (тачке) и центра посуде r . Ознаке, као и смерови, брзине ротације диска и посуде остају исте, ω и Ω , редом. Као почетна тачка кретања у тренутку t_0 узета је тачка на координатној x -оси, $P_0(x_0, y_0)$. Овде резултујућа сила има максималну вредност, јер се смерови и правци деловања центрифугалне силе посуде, F_{cp} , и диска, F_{cd} , поклапају. Скаларне вредности ових сила изражавају се на следећи начин [139]:

$$F_{cp} = mr(\omega - \Omega), \quad (26)$$

$$F_{cd} = mR\omega. \quad (27)$$

Као резултат, куглица чији се положај описује векторима x_0 и y_0 котрља се дуж зида посуде. Када се куглица нађе на месту $P_1(x_1, y_1)$, резултујућа центрифугална сила, F_R , постаје [139]:

$$F_R = m[r(\omega - \Omega)^2 + R\omega^2 \cos\varphi], \quad (28)$$

при чему је φ је радијална удаљеност коју куглица пређе у тренутку t_1 почевши од тачке P_0 до тачке P_1 . Лопта остаје у контакту са зидом посуде све док је вредност F_R позитивна. Из овога произилази услов за пређени пут честице у одређеном тренутку [139]:

$$\cos(\varphi) \geq -\frac{r(\omega-\Omega)^2}{R\omega^2}. \quad (29)$$

У тренутку када је резултујућа центрифугална сила једнака нули, супротне силе које делују на лоптицу су изједначене:

$$-r(\omega - \Omega)^2 = R\omega^2 \cos\varphi, \quad (30)$$

и куглица се одваја од зида и креће се равномерно без убрзања. Радијална удаљеност постаје једнака углу φ_1 , који је означен на слици 13 [139]:

$$\varphi_1 = \arccos\left(-\frac{r(\omega-\Omega)^2}{R\omega^2}\right). \quad (31)$$

Ако се уместо $\cos(\varphi_1)$ уведе параметар одвајања S , једначина 21 се може написати у облику [139]:

$$S = \frac{r(\omega-\Omega)^2}{R\omega^2}. \quad (32)$$

Евидентно је да вредност S мора бити у опсегу $0 \leq S \leq 1$. Даље следи да се куглица одваја од зида посуде када је пређена угаона раздаљина [139]:

$$\varphi_1 = \pi - \cos^{-1}S. \quad (33)$$

Опсег вредности S диктира могуће комбинације угаоних брзина ω и Ω , и геометрију млина, при којима је удар, а самим тим и пренос велике количине кинетичке енергије, осигуран. Након овог прелазног угла, резултујућа сила постаје негативна и делује ка унутрашњости посуде [130]. У катаратном режиму, услови за високоенергетске сударе између куглице и зида посуде дати једначинама 30-33 су испуњени.

Према слици 13, интервал кретања куглице од позиције P0(x0,y0) до позиције P1(x1,y1) по унутрашњој површини посуде може се израчунати као [139]:

$$t_1 = \frac{\varphi_1}{\Omega} \quad (34)$$

У истом временском интервалу, ако је θ_1 угаони померај посуде чији се полупречник у почетном положају поклапа са x-осом (права ОС), важи релација [139]:

$$\theta_1 = \frac{\varphi\omega}{\Omega}. \quad (35)$$

Након престанка деловања резултујуће силе и одвајања, куглица наставља да се креће датом путањом. Кретање куглице под нултим убрзањем одвија се у интервалу t_2 до судара са површином посуде под упадним углом γ . Брзина коју честица поседује при удару изражава се као [139]:

$$v = \sqrt{(v_r^2 + v_t^2)}, \quad (36)$$

при чему су v_r и v_t радијална и тангенцијална компонентна брзине, редом. Упадни угао једнак је оном између радијус-вектора куглице ($\vec{r}_2$) и вектора брзине, и израчунава се као однос компонената укупне брзине [139]:

$$\gamma = \tan^{-1} \left(\frac{v_t}{v_r} \right). \quad (37)$$

За анализу и предикцију динамике куглица неопходно је увести критични однос, N_c , у разматрање. Израз која повезује овај кинетички параметар са геометријом планетарног млина добија се преуређивањем израза за нулту резултујућу силу (једначина 30):

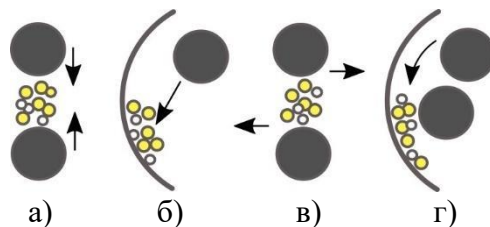
$$N_c = -\frac{\Omega}{\omega} = \pm \sqrt{\frac{R}{r} \cos(\varphi_1)} - 1. \quad (38)$$

У случају када посуда и диск ротирају у контра-смеровима, знак испред вредности корена је негативан.

Уколико вредности ротационих брзина и дужина R и r испуњавају услов дат једначином 38, процес млевења се одвија у катарактном режиму [133]. Куглица пролази кроз циклус промена свог угаоног положаја под дејством резултујуће силе. У тренутку када је њен угаони положај φ_1 , долази до судара са супротном страном посуде. Након тога, њена трајекторија прелази у каскадни облика. Након што диск направи пун обртај, циклус почиње испочетка. Димензије (R и r) већине доступних млинова су непроменљиве, тако да посуднице за млевење ротирају при фиксном преносном односу. Брзине ротације посуде за млевење и диска се не могу подешавати независно једна од друге. Могућност коришћења посуднице других димензија не постоји. У том случају, услови млевења, одређују вредност преносног односа и режим рада млина [129].

2.8.2 Утицај млевења на структурне особине узорка

Акумулирана енергија се може пренети на узорак кроз више процеса који се одигравају истовремено, при чему је један увек доминантан. Поред судара куглице са зидом посуде и трења које производи куглица која клизи по истом, судари и смицања између самих куглица такође доприносе укупном механичком напрезању узорка. За разлику од вибрационих млинова, где су судари примаран механички фактор, механохемијске силе у планетарним млиновима су комбинација силе трења, смицања и судара [121] (слика 14).



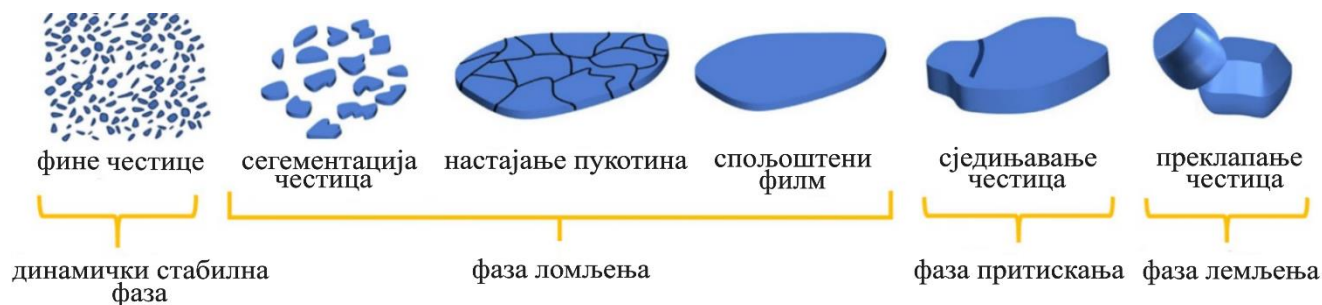
Слика 14. Приказ процеса који доводе до напрезања у планетарном млину: а) судар између куглица; б) судар куглице са зидом посуде; в) смицање две куглице; г) трење куглице о зид. Куглице су обојене сивом бојом, а прашкасти узорак жутом и белом [121].

Топлотна, кинетичка и енергија смицања која се у овим процесима генерише и апсорбује у узорку, доводи до његове структурне, морфолошке и/или хемијске трансформације [121], [140]. Ударна сила између две куглице или куглице о зид игра значајну улогу у уситњавању, посебно током кратких интервала рада млина.

Познато је да се трансформација материјала одвија кроз четири узастопне фазе:

1. фаза лемљења (хладног заваривања): честице праха неправилног облика се сједињују када дођу у додир под утицајем јаке ударне силе куглица;
2. фаза притискања: морфологија спојених честица праха прелази у филм који постаје тањи како процес напредује;
3. фаза ломљења (пуцања): са наставком удара, честице се распадају до још мањих величина;
4. динамички стабилна фаза: након дужег периода млевења, фрагментација честица и мешање се наставља до стабилизације материјала [140], [141].

Овај циклус промена најбоље се примењује за материјале склоне пластичним деформацијама. У процесу млевења узорака велике тврдоће, односно мале еластичности, неке фазе могу бити краће или непостојеће [140], [141]. Приказ фаза уситњавања материјала дат је на слици 15.



Слика 15. Механизам уситњавања прашкастог материјала процесом млевења [141].

До правог уситњавања честица долази само ако је постигнуто стање равнотеже. Ово поразумева да су брзине хладног заваривања и ломљења честица, две фазе са тотално супротним ефектима, изједначене. Ситније честице због велике површинске енергије теже агрегацији, што смањује разлику у величини између врло финих и знатно крупнијих честица. Ширина расподеле тако насталих величина честица је уска, јер се агреграти смањују истом брзином којом честице мање од просечне величине расту. Предуго трајање механохемијског третмана може нарушити успостављену равнотежу, па се због тога време млевења сматра најважнијим параметром процеса. Честице се могу ослободити велике површинске енергије кроз реакције са реактантима и прекурсорима [136].

Иако су главне фазе механизма трансформације узорка познате, разумевање промена изазваних млевењем, до данас остаје непотпуно. Нарочито су сложени процеси који доводе до хемијских промена насталих реакцијама у чврстом стању. Немогућност директног праћења процеса на молекулском нивоу представља значајну препреку за успешно моделовање. Остали фактори који отежавају развој теоријских основа повезани су са разноврсном опремом која се користи, различитим типовима реакција које се одигравају, условима при којима се млевење одвија (атмосфера, температура, суво, мокро итд.) и прекурсорима (минерали, метални оксиди, метали, итд.). Сваки развијени модел има ограничену област применљивости, а за једну реакцију може се применити више од једног модела. Међутим, верује се да је најважнији узрок свих

промена изазваних процесом млевења стварање и релаксација механичког напрезања, који има директан утицај на структуру кристалне решетке. У вези са тим, једна од најшире прихваћених модела је теорија врућих тачака (*hotspot*) [142]. Теорија врућих тачака првобитно је развијена разматрањем процеса трења између две површине које клизе једна у односу на другу. Мале избочине на површини изазивају пластичне деформације, што доводи до драматичног пораста локалне температуре, која достиже до 1000 °C у веома кратким периодима ($10^{-3} - 10^{-4}$ секунде). Познато је да крхки материјали, као што су оксиди метала, имају тенденцију да пуцају када су изложени стресу или оптерећењу. Међутим, експерименти у којима су праћени гасни продукти распадања услед пуцања кристала метала азида открили су да се вруће тачке у структурама оваквих материјала јављају на врховима пукотина које се шире [122]. Према неким изворима, пуцање кристала је праћено развијањем екстремно високих локалних температура које могу достићи чак 4700 °C, као и високим притисцима и продуженим веком трајања за побуђивање везе (100 fs). У сваком случају, велика количина акумулиране енергије остаје концентрисана у микроскопским, чак и наноскопским димензијама, без значајног утицаја на макроскопски систем. Последица локализације енергије су углавном деформација решетке, цепање веза или формирање радикала. Овај феномен је карактеристичан искључиво за механохемијске методе синтезе и није присутан код осталих поступака синтезе материјала [142].

Интензивна механичка напрезања и кидање хемијских веза изазвани механохемијским силама доводе до структурних промена, које доводе до повећања површинске реактивности, смањења величине кристалита и настајања дефеката. Као последица повишених површинских енергија, енергија активације реакција је снижена, каталитичка активност узорка је побољшана, а хемијске реакције се одвијају на температурама нижим од температура неопходних за класичне хемијске синтезе [118], [121], [143]. Најчешћи дефекти који се формирају у прашкастим узорцима током млевења су дислокације и кисеоничне ваканције [118]. Такође, при одређеним условима млевења може доћи и до аморфизације узорка [143].

3. ЦИЉ

Циљ истраживања спроведених у оквиру ове дисертације је испитивање применљивости високоенергетског млевења за синтезу $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ прекурсора који се користе за производњу слојева осетљивих на кисеоник. Анализирају се сензорска својства $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ мешаних оксида и побољшање истих у односу на њихове чисте компоненте, TiO_2 и CeO_2 .

Куглично млевење је сложен механохемијски процес, условљен бројним факторима, међу којима се у литератури као кључни издвајају контрола брзине и дужине трајање млевења [144]. Да би се детаљно испитао утицај ових параметара на одзив сензора, припремљене су две групе узорака. Узорци прве серије добијени су након различитих дужина трајања млевења, а узорци друге серије синтетисани су при различитим брзинама млевења. Поред тога, показано је да осетљивост сензора на присуство гаса зависи од састава активног слоја, па је испитиван утицај параметара млевења на материјале различитих масених односа почетних оксида.

Структура тезе се може поделити на следеће делове:

1. У првом делу, активни слојеви и њихови прекурсори се детаљно карактеришу различитим физичкохемијским методама, како би се испитао утицај параметара млевења и састава на њихове морфолошке и структурне особине. Прате се промене површинских карактеристика и кристалне структуре оксида при порасту времена и брзине млевења, као и услед присуства другог оксида.
2. Експерименти у оквиру другог дела односе на електрична мерења сензора кисеоника заснованих на $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојевима. Ради процене степена побољшања детекције, осетљивост и линеарност одзива сензора заснованог на слојевима мешаних оксида упоређује се са чистим TiO_2 и CeO_2 . Такође, упоређују се резултати тестирања сензора заснованих на мешаним оксидима различитог састава и синтетисаних при различитим условима млевења. Анализом резултата одређују се услови високоенергетског млевења који обезбеђују најбољи одзив сензора, чиме се поставља основа за оптимизацију ове методе синтезе у контексту фабрикације сензора.

У последњој фази израде тезе, успоставља се веза између структурних карактеристика $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојева и њихове осетљивости, са намером да се допринесе разумевању принципа рада мешаних оксида. Познато је да, иако постоје бројна експериментална и теоријска истраживања која се баве сензорским особинама мешаних оксида, механизми њихове осетљивости и даље нису потпуно разјашњени. Са технолошког аспекта, допринос представљених резултата је примена високоенергетског кугличног млевења за израду сензорских уређаја са бољим карактеристикама у односу на хемирезистивне сензоре засноване на чистим оксидима.

4. МАТЕРИЈАЛИ

4.1 Млевење прекурсора у високоенегетском планетарном млину

За синтезу прашкастих прекурсора (у наставку прахова) $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ коришћен је планетарни куглични млин Planetary Micro Mill Pulverisette 7 premium line, произвођача Fritsch (слика 16). Овај млин је фиксне конструкције, што значи да су његова геометрија и димензије одговарајуће посуде за млевење непроменљиве. Сходно томе, преносни однос (једначина 25) остаје константан и у потпуности испуњава услове дефинисане наведеном једначином 38. Током процеса млевења, куглице пролазе кроз циклусе промена угаоног положаја под утицајем резултујућих сила, при чему се интензитет ових сила и фреквенција судара куглица може разликовати у зависности од одабраних параметара млевења.

Полазни материјали били су прахови TiO_2 , чистоће $> 99\%$ (Alfa Aesar, ThermoFisher GmbH, Kandel) и CeO_2 , чистоће $>99,9$ (Johnson Matthey Alfa Product, Karlsruhe, Germany). Млевење је вршено при атмосферским условима у посуди од силицијум-нитрида (Si_3N_4), запремине 80 cm^3 , са 25 куглица од истог материјала, пречника 10 mm . Однос укупне масе куглица и масе праха био је константан, 10:1, за све експерименте. Направљене су две серије узорака; прахови прве серије разликују се по времену трајања млевења, док је су при синтези прахова друге серије коришћене различите брзине ротације. Сви остали параметри су исти за обе серије.



Слика 16. Планетарни куглични млин коришћен за синтезу прашкастих прекурсора: Planetary Micro Mill Pulverisette 7 premium line.

Прва серија: Прекурсори су млевени 40 и 100 минута, са паузом од 5 минута након сваких 20 минута трајања процеса. Брзина ротације посуде је при свакој синтези била подешена на 350 rpm. Укупна количина мешаних оксида коришћена при свакој синтези је била 4,87 g, са следећим масеним односима TiO_2 према CeO_2 : 0,8:0,2, 0,2:0,8 и 0,5:0,5.

Друга серија: млевење се одвијало при брзинама ротације од 350, 450 и 550 rpm, са трајањем од 160 минута по узорку и паузом од 5 минута након сваких 20 минута млевења. Током тестирања сензора, примећено је одвајање делова слојева TiO_2 од подлоге, што се одразило на линеарност одзива сензора. Из тог разлога, овај узорак искључен је из разматрања. Такође, адхезија мешаних оксида са великим садржајем TiO_2 погоршавала се након завршетка мерења одзива сензора. Најбољу адхезију показали су референтни CeO_2 и слојеви са масеним уделом

CeO₂ од 80 %. Због тога је масени однос TiO₂:CeO₂ узорак друге серије фиксиран на 0,2:0,8, уз задржавање укупне масе праха од 4,87 g.

Описаном процедуром добијено је укупно 9 прашкастих узорак обе серије. Обележавање слојева мешаних оксида и њихових одговарајућих прекурсора на основу параметара млевења приказано је у табелама 1 и 2. На слици 17 приказан је снимак ољуштеног слоја који садржи 80 % TiO₂ добијен оптичким микроскопом.

Табела 1. Обележавање узорак (прашкастих прекурсора и слојева) прве серије према параметрима млевења.

узорак	масени однос	време трајања млевења [min]
TiCe1-I	0.8:0.2	40
TiCe2-I	0,2:0,8	40
TiCe3-I	0,5:0,5	40
TiCe4-I	0,8:0,2	100
TiCe5-I	0,2:0,8	100
TiCe6-I	0,5:0,5	100

Табела 2. Обележавање узорак (прашкастих прекурсора и слојева) друге серије према параметрима млевења.

узорак	масени однос	брзина ротације [rpm]
TiCe1-II	0,2:0,8	350
TiCe2-II	0,2:0,8	450
TiCe3-II	0,2:0,8	550

Чисти TiO₂ и CeO₂ који нису механохемоијски третирано представљају референтне оксиде. Од добијених прашкастих мешаних и референтних оксида направљене су пасте, које су нанете на комерцијални супстрат техником ситоштампе. Ситоштампани филмови представљају активне слојеве. Детаљна процедура добијења активних слојева описана је у наредном одељку. Прахови мешаних и чистих оксида су карактерисани мерењем расподеле величине честица дифракцијом ласерског зрачења и дифракцијом X-зрачења на прашкастим узорцима.



Слика 17. Оптички микрограф узорка TiCe1-I снимљен при увећању од 8х.

4.2 Припрема и наношење активног слоја

Пасте су направљене према рецепту за припрему TiO_2 пасте за соларне ћелије осетљиве на боју [145]. У аван са прахом мешаног или чистог оксида додата је сирћетна киселина, па је све промешано 5 минута. Након тога је додата дејонизована вода и смеша је мешана 1 минут. Поступак додавања воде и мешања поновљен је 6 пута. Затим је додата мала количина етанола и мешано је један минут, 15 пута укупно. На крају је додата већа количина етанола, уз мешање од једног минута, и то је поновљено 6 пута. Постепеним додавањем 40 ml етанола смеша је пренесена у дубљу чашу са магнетом. Магнетном мешалицом састојци су хомогенизовани 1 минут, брзином од 300 rpm. Користећи ултразвучну сонду смеша је третирана 120 s у пулсном режиму (2 s рада, 2 s одмора). Након тога додат је α -терпинеол, па је третман са ултразвучном сондом поновљен. Затим је додата мешавина етил-целулозе, након чега су процедура мешања магнетним штапићем током једног минута и третман ултразвучном сондом поновљени три пута. Смеша у чаши је пребачена у ексикатор, како би се након испаравања растварача добила паста.

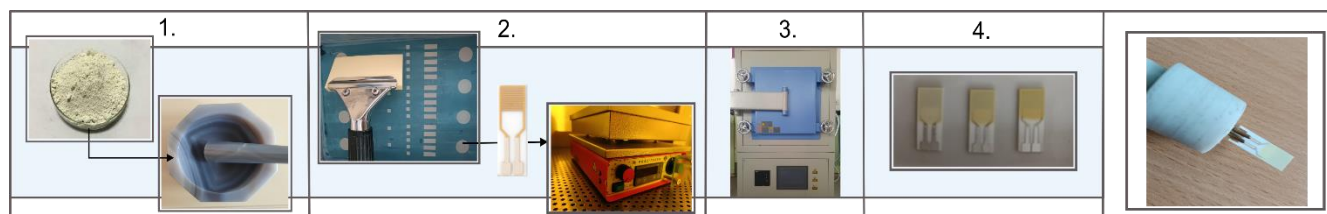
Пре наношења сваког слоја, пасте су биле хомогенизоване мешањем на магнетној мешалици. Мануелном опремом за ситоштампу нането је шест слојева пасте на подлогу од алуминијум-оксида. Коришћени су комерцијални супстрати са интердигиталним златним електродама са једне стране, и грејачима од платине са друге (DropSense, Interdigitated Gold Electrode/200 microns lines and gaps, Metrohm AG, слика 18). Димензије супстрата су 22,8x7,6x1 mm, а ширина хоризонталних електрода и размака између њих је 200 μm .



Слика 18. Комерцијални супстрат од алуминијум-оксида; лево: златне интердигиталне електроде; десно: платински грејач.

Након наношења сваког слоја, супстрат се сушио на врућој плочи (PZ28-2, Prazitherm, Hargi Gestigkeit GmbH) на 125 °C током 6 минута. Тако припремљени сензори су кратко изложени синтетичком ваздуху на 400 °C како би се уклониле органске компоненте из пасте. Након тога, узорци су синтеровани у пећи у протоку аргона на температури која је програмирана тако да се постепено повећава до 800 °C. Добијене структуре су монтиране између два пара бакарних жица у склопу конектора који је направљен у нашој лабораторији. Шематски приказ наношења

активног слоја и добијања коначног производа дат је на слици 18. Карактеризација синтерованих активних слојева урађена је помоћу скенирајуће електронске микроскопије, микроскопије атомских сила, 2D профилометрије, раманске спектроскопије и рендгенске фотоелектронске спектроскопије (експериментални услови наведени у следећем поглављу).



Слика 19. Шематски приказ фабриковања сензорне структуре: 1. прављење пасте од млевених или чистих оксида; 2. наношење пасте и сушење супстрата; 3. синтеровање у пећи; 4. коначно продукт: сензори. Десно је приказан сензор монтиран на бакарни носач.

5. МЕТОДЕ

5.1 Расподела величине честица

Инструмент који је коришћен за анализу расподеле величине честица PSA (*Particle Size Analysis*) методом је Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical, Малверн, Велика Британија), базиран на ласерској дифракцији, који покрива опсег величине честица од 0,02 до 2000 μm . За потребе мерења, мала количина прахова је диспергована у етанолу и третирана у ултразвучном купатилу, ултразвуком ниског интензитета, на фреквенцији од 40 kHz, док је снага била 50 W.

Ширина криве расподеле или распон, параметар који описује униформност димензија честица, израчунава се као [146]:

$$\frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}}, \quad (39)$$

при чему су d_{10} (пречник 10 % честица укупне количине анализираног узорка мањи је од ове вредности), d_{50} (просечна величина честица, односно медијана) и d_{90} (пречник 90 % честица укупне количине анализираног узорка мањи је од ове вредности) карактеристични дијаметри који су прочитани директно са криве расподеле.

5.2 Дифракција X-зрачења на прашкастом узорку

За анализу кристалне структуре прекурсора референтних оксида и мешаних оксида прве серије коришћен је дифрактометар Rigaku Ultima IV конструисан по Браг-Брентано геометрији (Токио, Јапан) и $\text{CuK}\alpha$ зрачење филтрирано никлом (Ni) таласне дужине од 1,542 Å. Параметри методе дифракције X-зрачења (*X-ray powder diffraction* – XRDP) на прашкастим прекурсорима прве серије били су следећи: опсег угла расејања од 20° до 70°, корак скенирања од 0,05° и брзина прикупљања података од 0,05°/s, што је једнако једном кораку по секунди. Одређивање положаја и ширине пикова извршено је помоћу софтвера PANalytical X'pert (верзија 4.9).

За рендгеноструктурну анализу друге серије узорака коришћен је PANalytical X'Pert PRO MPD дифрактометар (Алмело, Холандија), опремљен ултра брзим X'Celerator Ultrafast 1D детектором заснованим на *Real Time Multiple Strip* (RTMS) технологији. Подаци су прикупљени у Браг-Брентано геометрији у опсегу угла расејања од 20° до 70°, са кораком од 0,05° и временом задржавања од 55,245 s по кораку. Коришћени извор зрачења био је $\text{CuK}\alpha$ линија таласне дужине од 1,542 Å. Одређивање положаја и ширине CeO_2 пикова извршено је помоћу софтвера PANalytical X'pert (верзија 4.9).

5.3 Скенирајућа електронска микроскопија

Информације о површинској морфологији и микроструктури филмова добијене су методом скенирајуће електронске микроскопије (*Scanning electron microscopy* – SEM). Коришћен је скенирајући електронски микроскоп високе резолуције Zeiss Auriga (Јена, Немачка), опремљен апаратуром за енергетску дисперзивну спектроскопију (Oxford XMax 150 EDS). Пре снимања микрографа, на површини узорака депонован је нанометарски слој злата. Микрографи свих узорака забележени су са три различите области активног слоја: централне, у близини горње и у близини доње ивице. Анализа елементарног састава површине слојева урађена је помоћу енергетско дисперзивне спектроскопије (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS).

5.4 Микроскопија атомских сила

Топографија активних слојева прве серије испитивана је методом микроскопије атомских сила (*Atomic Force Microscopy* – AFM), помоћу микроскопа NTEGRA Prima, NT-MDT (Москва, Русија), у режиму повременог контакта. Мерења су спроведена на три различите удаљене области површине, при чему су димензије скениране области биле $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Анализа слике и израчунавање параметара храпавости извршени су помоћу софтвера WSXM 4.0 бета 9.3 верзије. Параметари храпавости приказани у табели 10 израчунати су као средња вредност појединачних параметара за сваки слој. Испитивање површине чистог CeO_2 и друге серије узорака овом техником није могуће, што је последица великих карактеристичних дијаметара, односно агрегације честица овог оксида. Из тог разлога, карактеризација површинске структуре друге серије узорака урађена је помоћу 2D профилометрије.

5.5 Профилометрија

Храпавост и дебљина активних слојева друге серије одређена је профилометром Rank Taylor Hobson Ltd (Лестер, УК). Мерења су извршена у контактном режиму, са корацима од 0,04 mm за дебљину и 0,02 mm за храпавост. Храпавост је израчуната као просечна вредност података прикупљених из пет различитих тачака на узорку. Дебљина слоја одређена је као разлика средње линије профила слоја и профила подлоге. За добијање профила површине примењен је филтер за храпавост са фреквенцијом од 0,33 Hz. Нумерички подаци за израчунавање храпавости добијени помоћу профилометра налазе се у репозиторијуму Mendeley Data [147].

5.6 Раманска спектроскопија

Молекуларна структура и садржај фаза на површини активних слојева анализирани су Раманском спектроскопијом. Рамански спектри су снимани DXR инструментом (Thermo Fisher Scientific, Медисон, Висконсин, САД), опремљеним оптичким микроскопом и CCD детектором. Коришћен је фреквентно стабилизовани једномодни диодни ласер са таласном дужином побуде од 532 nm. Снага ласера је подешена на 2 mW, а време експозиције на 5 s. Вредности раманског помераја забележене су за две граничне области активног слоја, а приказани спектри чистих и мешаних оксида представљају усредњену вредност ових података.

5.7 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

У циљу утврђивања хемијске структуре $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ површине и одређивања врсте и концентрације дефеката у обе оксидне фазе, урађена је опсежна квалитативна и квантитативна XPS анализа методом рендгенске фотоелектронске спектроскопије (*X-ray Spectroscopy* – XPS). За добијање XP спектра коришћен је VSV-XPS муотт са енергетским анализатором Class 100, који је део експерименталне поставке Multitécnica састављене за испитивање површине [148]. Писац детектованих фотоелектрона био је нормалан на површину узорка. Угао између нормале на површину и правца X-зрачења је 54° , што одговара конфигурацији тзв „магичног угла“ [149]. Параметри потребни за квантитативну анализу одабрани су у складу са конфигурацијом инструмента. Фотоелектронске линије су снимљене у фиксном режиму преноса са енергијом пролаза од 44 eV (FAT 44), енергетским кораком од 0,5 eV и временом задржавања од 0,5 s. Због целокупно ниског интензитета сигнала и проблема са наелектрисањем који узрокују проширење линије, детаљни спектри нивоа језгра Ce 3d су такође снимљени у FAT 44 режиму са енергетским кораком од 0,2 eV и временима задржавања од 8 s и 12 s по скенирању. За одређивање базне линије при деконволуцији спектра коришћен је Ширлијев модел позадине. Немонохроматска MgK_α линија са енергијом фотона од 1253,6 eV коришћена је као извор побуђивања. Калибрација

енергетске осе је извршена коришћењем монокристала сребра (110) и поликристалног злата претходно очишћеног бомбардовањем Ag јонима. Енергија је калибрисана на положаје пикова спектра линија Ag 3d_{5/2} и Au 4f_{7/2}, са енергијама везивања од 368,22 eV и 83,96 eV, редом. Узорци су били у вакууму 24 сата пре мерења. На основу информација добијених идентификацијом хемијских веза постављен је модел структуре површине, који је послужио као основа за квантитативну анализу.

Интензитет фотоелектронске линије „*i*“ која потиче из фазе АВ може се изразити на следећи начин [150]:

$$I_i = J_x \cdot \Delta t \cdot n_i \cdot \alpha_i \cdot T(E_i) \cdot L_{Qi}^{AB} \quad (40)$$

где је J_x флуks X-зрачења, Δt време аквизиције за одређену кинетичку енергију (време задржавања), n_i атомска концентрација елемента i у фази АВ, α_i попречни пресек за фотојонизацију за елемент i , T трансмисија енергетског спектрометра, а L_{Qi}^{AB} је дужина слабљења сингала за квантификацију. У контексту анализе испитиваних мешаних оксида, фазом се сматрају TiO₂, CeO₂, и једињења из слоја контаминаната који прекрива узорак.

Атомска концентрација, односно број атома елемента i по cm³, израчунава се према једначини:

$$n_i = \frac{\rho \cdot N_a}{M \cdot N}, \quad (41)$$

где је ρ густина једињења у коме се дати елемент налази, N_a Авогадров број, M моларна маса једињења, а N број атома разматраног елемента у оквиру стехиометријске формуле једињења, док може бити Ti, Ce или C. Попречни пресек за фотојонизацију је вероватноћа емисије електрона услед ефекта долазног зрачења, и за одређени елемент зависи од низа фактора као што су орбитала коју електрон напушта, енергија рендгенског зрачења итд. Укупни попречни пресеци за фотојонизацију за одређену орбиталу за експерименталну поставку која ради под “магичним углом” преузети су из студије [151]. Трансмисија или функција преноса спектрометра представља удео електрона који пролазе кроз спектрометар и, за дефинисани режим мерења, зависи само од кинетичке енергије емитованих фотоелектрона E_i . Претходна мерења су показала да је функција преноса спектрометра коришћеног у оквиру ове тезе обрнуто пропорционална кинетичкој енергији фотоелектрона ($1/E_i$). Генерално, код модерних електронских спектрометра, ова функција може бити сложена и зависити од међусобног положаја електростатичких и магнетних сочива, као и њиховог начина рада. Функција сочива је да сакупља и усмерава електроне који путују од узорка до енергетског анализатора. Трансмисију обично одређују произвођачи XPS инструмента и она се аутоматски узима у обзир када се подаци квантификују помоћу система података произвођача. У пракси, ова вредност се често елиминише, јер се у квантитативној анализи упоређују интензитети две спектралне линије истог елемента.

Са теоријског становишта, пређено растојање слободног електрона унутар кристалног или аморфног материјала одређено је сударима електрона и електрона и протона. Међутим, ови други се могу занемарити јер, гледајући у односу на енергетски опсег који је од интереса за XPS, имају минималан ефекат. Средња слободна путања је просечно растојање које фотоелектрон може да пређе унутар чврстог тела пре него што изгуби енергију у нееластичном судару. Дужина слабљења за квантификацију, L_{Qi}^{AB} , која се јавља у једначини (40) је уско повезана са овим растојањем, и по неким апроксимацијама, једнака. Међутим, дужина слабљења за електрон поред

два узастопна догађаја нееластичног расејања, укључује и еластична расејања која зависе од геометрије материјала АВ. Без улажења у детаље, може се рећи да важи да је $L_{Qi}^{AB} \approx K(AB) \cdot E_i^c$, при чему је $K(AB)$ константа која је функција структуре материјала, а c експонент који је приближно једнак 0,7. Вредности средње слободне путање потребне за израчунавање дужине слабљења добијене су коришћењем емпиријске формуле TPP-2М, детаљно објашњење у раду [152]. Та формула захтева, између осталих параметара везаних за структуру материјала, број валентних електрона. У ту сврху коришћена је вредност од 14 eV за границу при високим енергијама, како је препоручено од стране Сија и осталих [153]. Дужина слабљења сигнала за квантификацију за линије од интереса потом је израчуната коришћењем NIST базе података [154].

Уместо низа параметара који фигуришу у једначини (40), за одређени фотоелектрон и инструмент користи се атомски фактор осетљивости елемента i , који је дефинисан као [150]:

$$S_i = \alpha_i \cdot T(E_i) \cdot L_{Qi}^{AB}. \quad (42)$$

Флукс X-зрачења је изостављен, јер је он током анализе једног узорка константан. Преформулисањем израза (40), и увођењем атомских фактора осетљивости, може се одредити површински састав узорка, односно однос концентрација два елемента у хомогеном узорку, или у једној фази [155]:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}}. \quad (43)$$

Док апсолутна вредност S варира са геометријом материјала јер садржи и дужину слабљења сигнала, L_{Qi}^{AB} , релативне вредности S , као и L_{Qi}^{AB} , су зависне у много мањој мери [155].

У реалним условима, контаминација узорка је готово неизбежна, па се интеракција електрона који потичу од анализата са површинским слојем контаминаната такође мора узети у обзир. Загађивачима се сматрају угљоводонична једињења са потенцијалним органским примесима која се временом акумулирају на површини узорка [150]. Еластични и нееластични губици енергије током проласка електрона кроз овај слој изражавају се кроз ефективну дужину слабљења L_i^{HC} , која је такође израчуната помоћу NIST базе [154]. “HC” означава да се покривајући слој односи на угљоводонике. Израз за интензитет линије се коригује укључивањем овог параметра, при чему се добија интензитет који би фотоелектрони имали пре него што стигну до слоја угљоводоника, I_{i0} . Веза између коначног, измереног интензитета линије I_i , датог једначином (40) и њеног почетног интензитета I_{i0} је:

$$I_i = I_{i0} \cdot e^{-\frac{d}{L_i^{HC}}}, \quad (44)$$

при чему је d дебљина угљоводоничног слоја. Другим речима, интензитет I_{i0} одговара интензитету линије када би дебљина прекривајућег слоја била једнака нули. За потребе одређивања и дебљине и атомске концентрације, слој угљоводоника посматра се као слој парафина. Вредности L_i^{HC} израчунате су за линије O 1s, Ti 2p, Ce 3d и C 1s, при чему је последња сигнал који потиче од слоја угљоводоника.

За процену дебљине покривајућег слоја, потребно је претпоставити каква је латерална расподела различитих фаза, односно поставити модел структуре површине. У ту сврху, полази се од најједноставнијег случаја: латерално униформне површине. За моноатомски аналит, односно

фазу А, и моноатомски слој фазе В дебљине d који га покрива, интензитети линија I_A и I_B могу се изразити као:

$$I_A = J_x \cdot \Delta t \cdot n_A \cdot \alpha_A \cdot T(E_A) \cdot L_{QA}^A \cdot e^{-\frac{d}{L_A^B}} = I_{A0} \cdot e^{-\frac{d}{L_A^B}}, \quad (45)$$

и

$$I_B = J_x \cdot \Delta t \cdot n_B \cdot \alpha_B \cdot T(E_B) \cdot L_{QB}^B \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{L_B^B}}\right) = I_{B0} \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{L_B^B}}\right). \quad (46)$$

L_A^B и L_B^B су „практичне“ ефективне дужине слабљења фотоелектрона елемента А и В који пролазе кроз слој В, док су I_{A0} и I_{B0} интензитети линија фаза А и В када је дебљина d једнака 0 и бесконачности, редом. Примећује се да су I_{A0} и I_{B0} идентични изразу (44), који се примењује за кватификацију једнофазног узорка и да L_A^B одговара дужини слабљења сигнала, L_i^{HC} . Практичне ефективне дужине слабљења израчунате су као и дужине слабљења за квантификацију L_{QA}^B и L_{QB}^B , коришћењем одговарајуће NIST базе података [10]. Вредности параметара потребних за квантификацију у XPS оквиру анализе приказани су у табели 3.

Табела 3. Атомске концентрације елемента i у оксидима и угљоводоникима, дужина слабљења сигнала за квантификацију, практичне ефективне дужине слабљења, попречни пресеци за фотојонизацију и атомски фактори осетљивости за фотоелектронске линије (N означава број атома елемента i , “HC” угљоводонике, “T” TiO₂, а “C” CeO₂).

елемент (i)	C	O	Ti	Ce
n_i^{HC} [N/cm ³]	$3,34 \cdot 10^{22}$	-	-	-
n_i^T [N/cm ³]	-	$6,38 \cdot 10^{22}$	$3,19 \cdot 10^{22}$	-
n_i^C [N/cm ³]	-	$5,05 \cdot 10^{22}$	$2,52 \cdot 10^{22}$	-
E_i [eV]	968	722	793	345
L_{Qi}^{HC} [nm]	3,196	-	-	-
L_{Qi}^T [nm]	-	1,596	1,712	-
L_{Qi}^C [nm]	-	1,391	-	0,827
L_i^{HC} [nm]	3,105	2,445	2,649	1,351
α_{HC}	$2,46 \cdot 10^{18}$	0	0	0
α_T	0	$8,96 \cdot 10^{18}$	$1,20 \cdot 10^{19}$	0
α_C	0	$6,18 \cdot 10^{18}$	0	$6,10831 \cdot 10^{19}$
S_i	$7,36269 \cdot 10^{-0,5}$	0,000122	0,000377	0,002421072

Једначине (45) и (46) су полазне тачке за израчунавање дебљине прекривајућег слоја у случају хомогеног узорка. Постоји више аналитичких приступа за њихово решавање. У оквиру ове тезе, вредност d се одређује упоређивањем интензитета сигнала који потичу из одговарајућих региона који припадају фазама А и В. А и В представљају угљеник из слоја угљоводоника и метал из оксидне фазе, а I_A и I_B припадају линијама угљеника, C 1s, и једног од метала (Ti 2p или Ce 3d) редом. Из израза (45) и (46) следи да је однос између две линије:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \cdot \frac{T(E_A)}{T(E_B)} \cdot \frac{L_{QA}^A}{L_{QB}^B} \cdot e^{\frac{d}{L_A^B}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{L_B^B}}\right). \quad (47)$$

Све величине које се јављају у последњем изразу су познате, па се дебљина d може једноставно израчунати методом покушаја и грешака, на пример у Екселу. На овај начин добијена је дебљина угљоводеничног слоја која покрива површину референтних оксида, TiO_2 и CeO_2 .

За аналитичко решавање једначина за квантификацију TiO_2 - CeO_2 слоја, потребно је увести две апроксимације. Полази се од претпоставке да процес млевења у већој мери утиче на фрагментацију CeO_2 честица, јер је кристална структура TiO_2 стабилнија и теже подлеже деформацији [156]. Ово потврђују и резултати анализе расподеле честица прекурсора мешаних оксида. Одатле следи да је однос интензитета линија О 1s према Ti 2p у спектрима мешаних оксида приближно једнак оном код референтног TiO_2 , а то је 1.0671. Важно је напоменути да допринос укупној линији О 1s који се узима у обзир је само допринос оксида у запремини узока, на спектрима означен као О1, без сигнала који потиче од површинских дефеката. На тај начин је укупан интензитет линије О 1s раздвојен на доприносе који потичу од различитих оксида, TiO_2 и CeO_2 . Интензитет кисеоника (без површинског слоја) који потиче из домена TiO_2 у даљем тексту означен је као I_T , док је сигнал кисеоника из домена CeO_2 I_C . Даље, имајући у виду начин припреме материјала, реално је претпоставити да узорак није потпуно хомоген у латералном правцу, већ само по дубини. Узорак се посматра као вишефазни систем који садржи више једињења, при чему је слој загађивача посебна фаза. Потребно је одредити удео укупне површине узорака коју заузимају различите фазе, у овом случају TiO_2 и CeO_2 . Према дефиницији за интензитете I_T и I_C , покривености површине фазом TiO_2 , односно фазом CeO_2 , означавају се као θ_T и $\theta_C = 1 - \theta_T$. Увођењем параметра покривености површине у почетне једначине за интензитете (40), добија се израз за сигнал кисеоника који потиче из појединачних фаза:

$$I_T = J_x \cdot \Delta t \cdot n_T \cdot \theta_T \cdot \alpha_T \cdot T(E_T) \cdot L_{QO}^T, \quad (48)$$

и

$$I_C = J_x \cdot \Delta t \cdot n_C \cdot (1 - \theta_T) \cdot \alpha_C \cdot T(E_C) \cdot L_{QO}^C. \quad (49)$$

Из односа ове две једначине може се изразити покривеност површине фазом TiO_2 као:

$$\theta_T = \frac{k}{1+k}, \quad (50)$$

где је k :

$$k = \frac{I_T}{I_C} \cdot \frac{n_C}{n_T} \cdot \frac{\alpha_C}{\alpha_T} \cdot \frac{T(E_C)}{T(E_T)} \cdot \frac{L_{QO}^C}{L_{QO}^T}. \quad (51)$$

У овој једначини, n_T и n_C су атомске концентрације кисеоника унутар домена TiO_2 и CeO_2 , редом. Интензитети I_T и I_C припадају истој линији, О 1s, па су вредности за попречне пресеке и трансмисију које се јављају у једначини з једнаке. L_{QO}^T и L_{QO}^C представљају дужине слабљења сигнала кисеоника који потиче из TiO_2 , односно CeO_2 . Ове две вредности су јако блиске, као што се може видети из табеле 3 (1,596 и 1,391). Флуks X-зрачења, величина која је увек непозната и не може се измерити, је елиминисан.

За потребе решавања датог система једначина претпоставља се да сви фотоелектрони емитовани из једне фазе путују искључиво кроз домен (тзв „острво“) који та фаза покрива. Ова апроксимација није у потпуности примењива на атоме који се налазе у непосредној близини А/В интерфејса, што може довести до одређених грешака у израчунавању. Зато је потребно

размотрити да ли је релативан број атома смештених у области интерфејса статистички значајан. Овај приступ је оправдан све док су димензије домена довољно велике. Истраживања показују да је за величине ових региона реда 10 nm потребно применити сложеније нумеричке методе.

Након израчунавања удела површине покривеног фазама TiO_2 и CeO_2 , могуће је извршити процену дебљине покривајућег слоја за мешане оксиде користећи експерименталне вредности интензитета $\text{Ti } 2p$ и $\text{Ce } 3d$ линија. У ту сврху, поставља се систем једначина (45) које узимају у обзир покривеност површине фазама T и C , θ_T и θ_C , и из њиховог релативног односа:

$$\frac{I_T}{I_C} = \frac{\alpha_T}{\alpha_C} \cdot \frac{\theta_T}{\theta_C} \cdot \frac{T(E_T)}{T(E_C)} \cdot \frac{L_{QT}^T}{L_{QC}^C} \cdot e^{d \left(\frac{1}{L_C h\nu} - \frac{1}{L_T h\nu} \right)}, \quad (52)$$

добила се дебљина прекривајућег слоја, d :

$$d = \left(\frac{1}{L_C h\nu} - \frac{1}{L_T h\nu} \right)^{-1} \cdot \ln \left[\frac{I_T}{I_C} \cdot \frac{\theta_C}{\theta_T} \cdot \frac{\sigma_C}{\sigma_T} \cdot \frac{T(E_C)}{T(E_T)} \cdot \frac{L_{QC}^C}{L_{QT}^T} \right]. \quad (53)$$

Фазе A и C , интензитети линија I_A и I_C и параметри осетљивости који се јављају у једначини () припадају TiO_2 и CeO_2 , редом. Добијена вредност дебљине слоја угљоводоника се сматра униформном, односно једнаком за два различита оксида. У складу са фракцијом покривености површине различитим фазама, део угљоводоника који покрива домене TiO_2 обележен је као O_{Ti} , док је део који покрива CeO_2 - O_{Ce} .

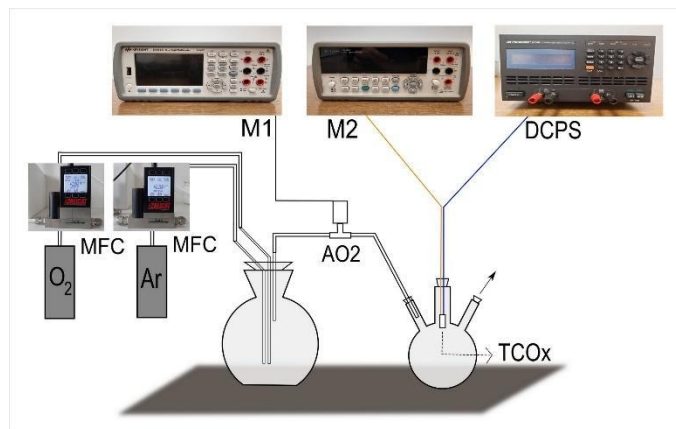
У последњој фази квантитативне анализе, израчунава се однос површинске концентрације кисеоника и метала оксида, односно $O:\text{Ti}$ и $O:\text{Ce}$, за чисте и мешане оксиде. За то је потребно кориговати интензитете линија $O 1s$ и $\text{Ti } 2p$, односно $\text{Ce } 3d$, узимајући у обзир слабљење сигнала након проласка електрона кроз слој угљоводоника, користећи израз (44). Затим се израчунава релативни однос атома кисеоника и метала применом једначине (43), у којој фигурише однос атомских фактора осетљивости. Одређивање површинског састава могуће је јер су претходно раздвојени доприноси различитих оксида (TiO_2 и CeO_2) укупном сигналу $O 1s$ линије. Битно је напоменути да за одређивање површинског састава фазе CeO_2 као интензитет линије $O 1s$ узет збир доприноса кисеоника из запремине (на спектрима сигнал $O1$) и дефектни кисеоник са површине узорка (на спектрима сигнал $O2$). Упоредивањем добијених вредности, може се закључити да ли процес млевења прекурсора утиче на површински састав активних слојева.

Количина метала у оксидационом стању $+3$, израчуната је из релативног односа збира површина пикова који припадају том јону и укупног интензитета линије. Нумерички подаци и детаљни прорачуни у оквиру квантитативне XPS анализе налазе се у репозиторијуму Mendeley Data [147].

5.8 Мерење одзива сензора

Шематски приказ на експерименталне поставке за мерење одзива сензора дат је на слици 20. У даљем тексту, сензор заснован на TiO_2 - CeO_2 слојевима биће означен као TCO. Одзив сензора мерен је као отпорност једносмерној струји (*DCR Direct Current Resistance*) при различитим концентрацијама O_2 у опсегу 0-100 % и на температури од 310 °C. DCR вредности измерене су помоћу дигиталног мултиметра (Agilent 34410A, Калифорнија, САД), са опсегом мерења отпора до 1 GΩ. За постизање различитих концентрација O_2 , протоци O_2 (чистоће 5N) и Ar (чистоће 5N) подешавани су помоћу два контролера масеног протока (MC-200SCCM-D/5M, Alicat Scientific,

Тусон, Аризона, САД), док је укупан проток увек био исти (200 ml/min). За праћење концентрације O_2 коришћен је контролни сензор (AA428-210 AO2 Citicel, Honeywell City Technology, Индија), повезан на дигитални волтметар (Keysight 34461A, Калифорнија, САД). Мерење отпорности започето је након стабилизације концентрације O_2 , и трајало је 15 минута, како би се испратила стабилност и поузданост одзива. Вредности отпорности тестираних сензора за сваку концентрацију и њихове стандардне девијација израчунате су из последњих 200 секунди мерења. Пример резултата електричних мерења отпорности током 15 минута излагања кисеонику дат је на слици 21 за узорак TiCe3-II.

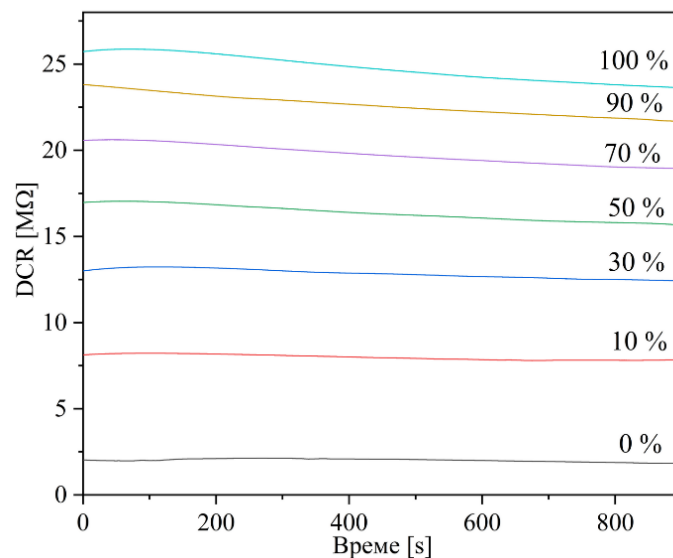


Слика 20. Шема експерименталне поставке за мерење одзива сензора заснованих на чистим и мешаним оксидима у проточном режиму.

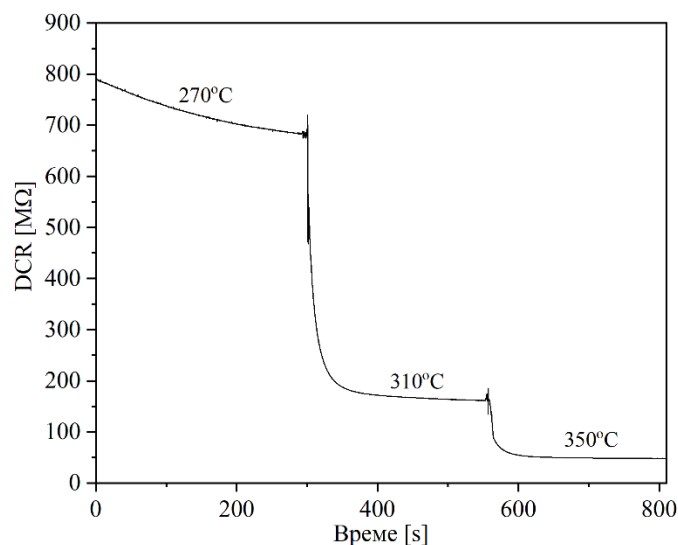
На основу ових мерења конструисана је калибрациона крива која представља зависност отпорности једносмерној струји од концентрације O_2 . Осетљивост је израчуната као нагиб калибрационе криве подељен са вредношћу отпорности при 0 % O_2 користећи једначину 18.

ТСО сензор (или сензор заснован на чистом TiO_2 или CeO_2), монтиран на бакарни држач, стављен је у затворену стаклену посуду са улазима и излазима за гасну смешу O_2 и Ar. Повезивањем платинастог грејача са задње стране сензора на извор константног једносмерног напона (9174B B&K Precision, Калифорнија, САД), на шеми означеног као DCPS (Direct Current Power Supply), сензор је загрејан до одговарајуће температуре. Радна температура свих сензора била је 310 °C. Пре тестирања сензора, извршена је калибрација температуре. Вредност температуре очитана је помоћу инфрацрвене камере E5 (FLIR, Вилсонвајл, ОР, САД), док је напон постепено повећаван. Утврђено је да радној температури сензора (310 °C) одговара напон од 8 V.

У циљу проналажења оптималне температуре, водећи рачуна да се она задржи испод уобичајних радних температура за хемијске сензоре засноване на полупроводничким слојевима, испитана је зависност одзива сензора од промене температуре. За радну температуру изабрана је минимална температура на којој је стабилност одзива била задовољавајућа, а вредности отпорности нису превазилазиле опсег мерења коришћеног мултиметра (1 GΩ). Додатно повећање температуре негативно је утицало на осетљивост активних слојева, док је на температурама нижим од радне (270 °C) стабилност одзива при константној концентрацији кисеоника нарушена. Утицај радне температуре на динамички одзив сензора приказан је на слици 21 за узорак TiCe5-I. Примећује се да је отпорност слојва на 270 °C јако близу граници опсега мерења.



Слика 21. Праћење одзива сензора заснованог на слоју TiCe3-II при различитим концентрацијама O₂.



Слика 22. Зависност отпорности једносмерној струји од температуре при концентрацији O₂ од 50 % за узорак TiCe5-I.

У циљу бољег разумевања механизма осетљивости мешаних оксида, испитане су струјно-напонске карактеристике TCO сензора на изабраној радној температури, користећи уређај за мерење струјно напонских карактеристика (Keithley SMU 2450, Охајо, САД). Уместо дигиталног мултиметра коришћеног за мерење отпора једносмерној струји, сензор је директно повезан на овај инструмент.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У овој секцији представљени су резултати испитивања добијених материјала, прахова и слојева, применом различитих физичкохемијских метода, које су изабране са циљем детаљне карактеризације својстава материјала која су од кључног значаја за перформансе сензора. Резултати карактеризације мешаних и референтних оксида су упоређени, чиме се објашњава деловање механохемијских сила на ове системе. Ова компаративна анализа пружа увид у структурне и хемијске промене које настају током процеса млевења и њихов значај за оптимизацију својстава активних слојева осетљивих на кисеоник.

6.1 Анализа расподеле величине честица методом дифракције ласерске светлости (PSA)

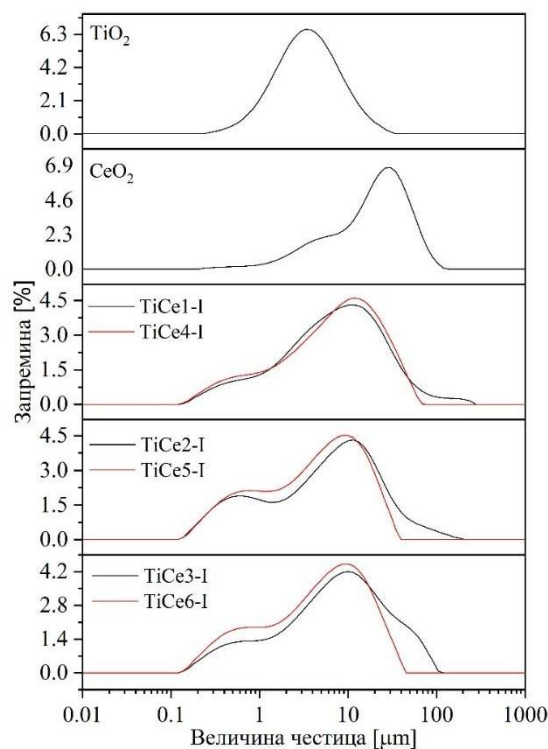
Статистички подаци о величини честица и проценту истих унутар укупне запремине узорка могу се изразити на различите начине, као расподела броја, запремине или масе честица. При одабиру начина приказивања резултата поједини аспекти узорка се изостављају, па је при анализи расподеле честица потребно узети у обзир природу узорка и очекивану грануларност. Резултати испитивања величине честица у оквиру ове тезе приказани су као расподела по запремини, јер такав приказ укључује и допринос већих честица укупној запремини узорка.

6.1.1 PSA прве серије прекурсора: утицај времена млевења

Резултати мерења расподеле величине честица по запремини за прекурсоре прве серије узорака приказани су на слици 23. Вредности карактеристичних пречника, d_{10} , d_{50} и d_{90} , и ширине криве расподеле која је израчуната помоћу једначине (39) дате су у табели 4.

Криве расподеле узорака млевених 40 минута означене су црном бојом, док су црвеном бојом приказане расподеле мешаних оксида млевених 100 минута (ово се не односи на референте оксиде). Просечна величина честица (d_{50}) је већа и расподела величине честица шири код мешаних оксида добијених након краћег периода млевења (TiCe1-I, TiCe2-I, TiCe3-I), у односу на оне који су млевени дуже (TiCe4-I, TiCe5-I, TiCe6-I). Најмање вредности просечне величине честица нађене су за узорке TiCe5-I и TiCe6-I, са 80 и 50 % CeO₂, редом, и износе 5,01 μm и 5,50 μm . Другим речима, утицај механохемијских сила на димензије честица је најизраженији за мешовите оксиде са високим садржајем CeO₂. Ово се може објаснити разликом између кривих расподела величине честица почетних оксида, при чему су вредности карактеристичних дијаметара за TiO₂ значајно мање у поређењу са CeO₂. Као могући узрок треба узети у обзир и стабилнију кристална структура TiO₂ у односу на CeO₂.

Облик расподеле величина честица свих мешаних оксида млевених дуже (100 минута) карактерише одсуство репа који одговара величини честица већих од 100 μm , што указује на то да се дужим процесом млевења поспешује фрагментација агломерата. С обзиром на то да је расподела почетне величине TiO₂ честица симетричног облика, облик расподеле мешаних оксида који карактеришу два, односно три максимума, је вероватно условљен бимодалном кривом расподеле честица почетног CeO₂.



Слика 23. Диференцијална крива расподеле величине честица референтних и мешаних оксида по запремини за прву серију узорака. Криве расподеле величине честица за мешане оксиде млене 40 минута означене су црвеном бојом, док су црном бојом приказане криве за мешане оксиде млене 100 минута. Резултати за два узорка истог састава груписани су на истом графику.

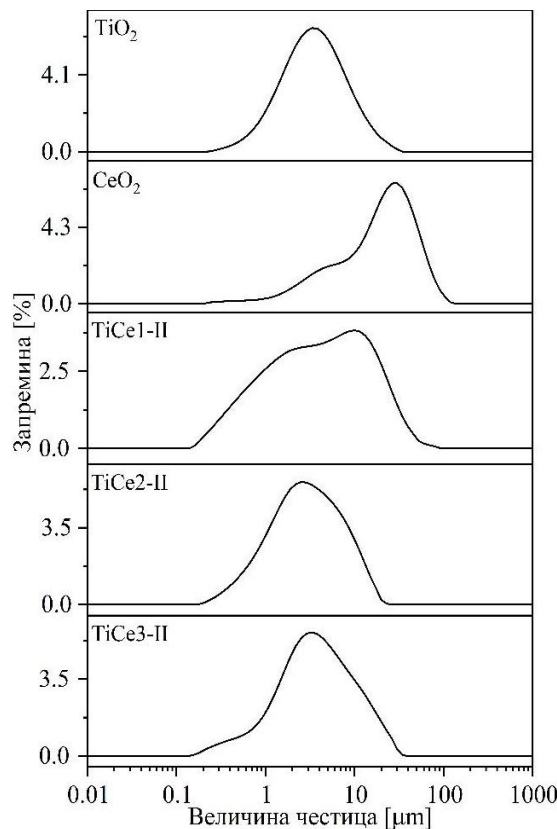
У табели 4 дате су вредности карактеристичних пречника, d_{10} , d_{50} и d_{90} , и ширине криве расподеле која је израчуната помоћу једначине (39).

Табела 4. Карактеристични пречници (d_{10} , d_{50} и d_{90}) и вредности распона добијени на основу расподеле величине честица за прву серију узорака. Ради лакшег поређења, редови који одговарају мешаним оксидима истог састава, али су добијени при различитим дужинама млевења, освенчени су истим бојама.

узорак	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	распон
TiO ₂	1,25	3,70	10,61	2,53
CeO ₂	3,80	22,58	55,81	2,30
TiCe1-I	0,96	7,88	33,79	4,17
TiCe2-I	0,52	6,72	29,27	4,28
TiCe3-I	0,74	8,08	39,90	4,84
TiCe4-I	0,80	7,97	29,56	3,61
TiCe5-I	0,52	5,01	18,66	3,62
TiCe6-I	0,55	5,50	20,54	3,63

6.1.2 PSA друге серије прекурсора: утицај брзине млевења

На слици 24 приказане су криве расподеле величине честица по запремини за прекурсоре узорака друге серије. Фрагментација агломерата која је карактеристична за механохемијску синтезу испољава се као развучена крива расподеле величине честица мешаних оксида [146], [157]. За разлику од прве серије, трећи максимум који се јавља на десној страни расподеле и одговара већим димензијама честица није присутан код узорака друге серије. Бимодална и развучена расподела TiCe1-II узорка указује на најмању униформност величине његових честица међу испитиваним узорцима. Насупрот томе, нестанак бимодалног облика у случају TiCe2-II и најнижа забележена вредност распона расподеле (2,94) говоре о највећој униформности овог узорка. При даљем повећању брзине до 550 rpm, други максимум се поново јавља, док крива расподеле добија шири распон. Док се вредност d_{10} слабо мења са променом брзине млевења, за веће димензије честица приметне су значајне варијације, посебно у случају дијаметра d_{90} . Најмања средња величина честица (2,604 μm) добијена је за узорак TiCe2-II, који је млевен брзином од 450 rpm. Узрок нелинеарне промене величине честица са брзином млевења објашњава се фреквенцијом судара куглица за млевење, која расте са порастом брзине [158]. Под утицајем интензивних сила, површинска енергије узорка се повећава, што на крају доводи до агломерације честица као механизма за смањење акумулиране енергије система. Пораст параметра d_{10} линеарно са брзином млевења указује на коалесценцију мањих честица и потврђује тумачење резултата ове аналитичке методе. Вредности карактеристичних дијаметара и ширине расподеле за другу серију прекурсора дате су у табели 5.



Слика 24. Диференцијална крива расподеле величине честица референтних и мешаних оксида по запремини за другу серију узорака.

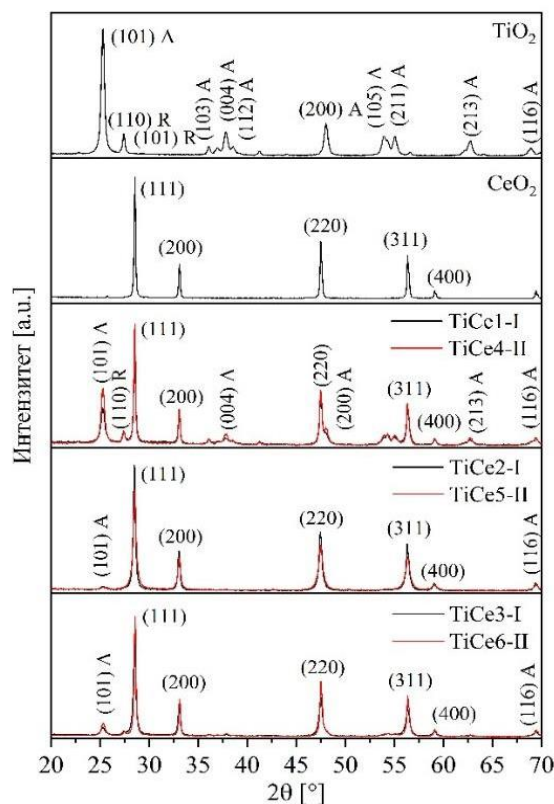
Табела 5. Карактеристични пречници (d_{10} , d_{50} и d_{90}) и вредности распона добијени на основу расподеле величине честица за другу серију узорак.

узорак	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	распон
TiO ₂	1,25	3,70	10,61	2,53
CeO ₂	3,80	22,58	55,81	2,30
TiCe1-II	0,67	4,46	21,06	4,57
TiCe2-II	0,75	2,64	8,53	2,94
TiCe3-II	0,90	3,37	12,01	3,29

6.2 Дифракција X-зрачења на прашкастом узорку (XRPD)

6.2.1 XRPD анализа прве серије прекурсора: утицај времена млевења

Дифрактограми референтних и мешаних оксида прахова прве серије приказани су на слици 25. Резултати су распоређени у циљу визуализације утицаја дужине трајања млевења на кристалну структуру прахова. Идентификовани су пикови карактеристични за анатазну и рутилну фазу TiO₂ (JCPDS број 21-1272) и кубну решетку CeO₂ (JCPDS број 34-0394). Недостатак рефлексија које припадају новим кристалним структурама указује да се између TiO₂ и CeO₂ није одиграла хемијска реакција, макар не у детектабилној количини [146].



Слика 25. Дифрактограми почетних и мешаних оксида млевених 40 минута (црвена боја) и 100 минута (црна боја); “А” означава равни анатаза, а “R” рутила. Дифрактограми два узорка истог састава груписани су на истом графику.

Величина кристалита, D , у мешаним оксидима процењена је из пуне ширине на половини максимума најинтензивнијег пика коришћењем Шерерове формуле, игноришући допринос напрезања решетке [159]:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (39)$$

и приказана у Табели 5. Поред уситњавања честица узорка, последица излагања кристала механохемијским силама је промена микронапрезања решетке. Из тог разлога се препоручује коришћење Варен-Авербахове или Вилијамсон-Холове методе [160], које узимају у обзир и утицај напрезања кристалита на ширину XRD пика. Међутим, с обзиром на то да керамички материјали нису склони деформацији под притиском, чак и када у својој структури садрже одређени проценат дислокација [161], употреба Шерерове једначина је оправдана. У једначини 39, K представља морфолошки параметар за сферне честице који зависи од таласне дужине зрачења (0,94 за $\text{CuK}\alpha$), λ је таласна дужина (1,542 Å) за $\text{CuK}\alpha$ зрачење, θ је Брагов дифракциони угао, а β је ширина на половини максимума, изражена у радијанима [159]. Проширење дифракционих пикова, које се уочава код мешаних оксида, је мера одступања од идеалне кристалне структуре. У ово спадају коначна величина кристалита и напрезање решетке које настаје услед повећаних дислокација и дводимензионалних дефеката решетке [162]. Са продужетком млевења (100 минута), пикови се додадно шире (TiCe4-I) и њихов интензитета слаби, што указује на уситњавање кристалита и/или смањење количине одговарајуће фазе.

Према подацима из Табеле 5, средња величина кристалита фазе анатаза и CeO_2 у механохемијски третираним оксидима опада са продужетком времена млевења. Треба нагласити да ова промена није примећена у случају рутилне фазе. Упоредивањем величине кристалита мешаних оксида са величином референтних TiO_2 и CeO_2 , примећује се да дужина млевења утиче на величину CeO_2 кристалита у већој мери него на анатазну фазу, у свим узорцима осим TiCe2-I . Просечне вредности кристалита указују да се са повећањем количине CeO_2 и, истовремено, смањењем количине TiO_2 у смеси, величина кристалита обе поменуте фазе смањује. Дакле, кристалинност млевених прахова зависи не само од времена млевења, већ и од састава узорка. Најситнији CeO_2 кристалити добијени су за узорак масеног односа $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2=0,2:0,8$, који је млевен 100 минута. Слаб интензитет пикова TiO_2 у XRD дијаграму поменутог узорка указују на то да је величина кристалита испод границе детекције. Млевење и присуство другог оксида није утицало на положај пикова TiO_2 , односно CeO_2 .

Табела 6. Величине TiO_2 и CeO_2 кристалита у мешаним и чистим оксидима прве серије узорака. Ради лакшег поређења, редови који одговарају мешаним оксидима истог састава, али су добијени при различитим дужинама млевења, осенчени су истим бојама.

узорак	анатаз [nm]	рутил [nm]	CeO_2 [nm]
TiO_2	21,48	31,52	-
CeO_2	-	-	49,50
TiCe1-I	20,65	27,38	46,04
TiCe2-I	12,97	-	33,32

TiCe3-I	17,87	33,19	41,98
TiCe4-I	18,98	30,40	39,28
TiCe5-I	-	-	24,97
TiCe6-I	15,93	26,86	31,25

Фазни састав TiO_2 у мешаним оксидима може бити од великог значаја са аспекта детекције гаса. Показано је да материјали који садрже CeO_2 и рутилну фазу поседују већу концентрацију Ce^{3+} јона у поређењу са материјалима CeO_2 са другим TiO_2 фазама [163]. Из тог разлога је важно испратити промену фазног састава током процеса производње активног слоја. Интензитет рефлексија које припадају рутилу у дифрактограмима млевених прахова мења се са променом трајања млевења и масених удела почетних оксида. Фракција рутилне фазе у укупној количини TiO_2 након млевења одређена је коришћењем равни анатаза, (101), и рутила, (110), према Спуровој једначини [117]:

$$f = 1 - 1/(1 + 1.265 \cdot I_r/I_a) \quad (40)$$

где I_r и I_a представљају интензитете пикова рутила и анатаза, редом. Израчунате вредности су приказане у табели 7. На основу њих се закључује да сви прахови мешаних оксида садрже већу количину рутилне фазе у поређењу са чистим TiO_2 . Са повећањем млевења, удео рутила у мешаним оксидима истих масених односа почетних оксида расте. Трансформација анатазне фазе у рутилну изазвана је високим локалним температурама и притисцима који се постижу у тзв *hotspot* регионима, поменутих у одељку 2.8.2. Међутим, код узорак са вишком CeO_2 , односно код прахова означених као TiCe2-I TiCe4-I, рутилна фаза није уочена. Присуство CeO_2 може ометати прелазак кристалне структуре анатаза у рутил посредством хемијских или физичких интеракција на оксид-оксид граници, чиме се анатаз стабилизује и температура потребна за ову трансформацију повећава. Промена фазног састава TiO_2 може објаснити пораст величине рутилних кристалита у преосталим узорцима након продужетка процеса млевења до 100 минута.

Табела 7. Садржај рутилне фазе у мешаним и почетним оксидима.

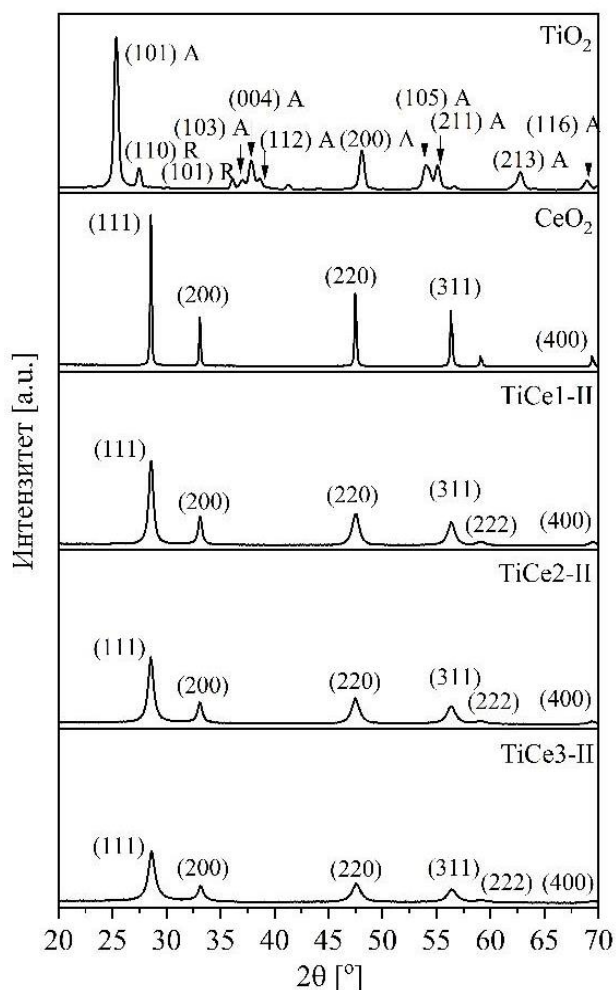
узорак	TiO_2	TiCe1-I	TiCe2-I	TiCe3-I	TiCe4-I	TiCe5-I	TiCe6-I
удео рутила	0,19	0,27	-	0,36	0,35	-	0,40

6.2.1 XRDP анализа друге серије прекурсора: утицај брзине млевења

На слици 26 приказани су дифрактограми референтних и мешаних оксида прахова друге серије. Одсуство TiO_2 пикова у свим узорцима може бити последица његове мале концентрације или малом, недетектабилном, величином кристалита [164]. Међутим, како би се испитала могућност интеграције TiO_2 у кристалну структуру CeO_2 као узрок одсуства пикова потребно је

испратити промену положаја дифракционих максимума CeO_2 у односу на референтни оксид. За ово је одабран најинтензивнији пик који припада равни (111) овог оксида (табела 8). Благих помака пикова CeO_2 уочен је за узорак TiCe3-II, што указује на модификацију интерпланарних растојања услед настајања чврстих раствора. Наиме, промена параметара решетке у системима са више фаза је последица уградње допанта у решетку домаћина [159]. У TiO_2 - CeO_2 мешаним оксидима, јонски радијус Ti^{4+} (0,068 nm) је значајно мањи од Ce^{4+} (0,093 nm) или Ce^{3+} (0,103 nm), што олакшава супституцију јона церијума јонима титанијума [46]. Као резултат, настаје кристална структура флуоритног типа са формулом $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$. У литератури су доступни радови који потврђују да је формирање чврстих раствора између TiO_2 и CeO_2 могуће [165], [166], а такође је забележена и уградња Ti^{4+} у структуру осталих четворовалентних оксида са решетком сличној флуоритној [167]. Ипак, за TiCe1-II и TiCe2-II нема доказа о уградњи титанијумових јона у решетку CeO_2 , што можда говори о томе да при нижим брзинама млевења не долази до чврстих раствора.

У табели 9 су дате вредности величине CeO_2 кристалита добијене применом Шерерове формуле.



Слика 26. Дифрактограми почетних и мешаних оксида масеног односа TiO_2 - $\text{CeO}_2=0,2:0,8$, млевени при различитим брзинама.

Табела 8. Положај пика CeO_2 (111) и интерпланарно, или d -растојање, у референтном и мешаним оксидима.

узорак	положај пика [°]	d -растојање [Å]
CeO_2	28,55	3,124
TiCe1-II	28,54	3,125
TiCe2-II	28,53	3,126
TiCe3-II	28,61	3,117

Постепено слабљење интензитета CeO_2 пикова са повећањем брзине ротације указује на смањење степена кристаличности [168]. Очекивано, утицај механохемијских сила на величину кристалита је најизраженији за узорак добијен при највећој брзини млевења (TiCe3-II). Узорак са најмањом медијаном расподеле величине честица је TiCe2-II, добијен млевењем при средњој брзини ротације. Дакле, није пронађена корелација између кристаличности и величине честица.

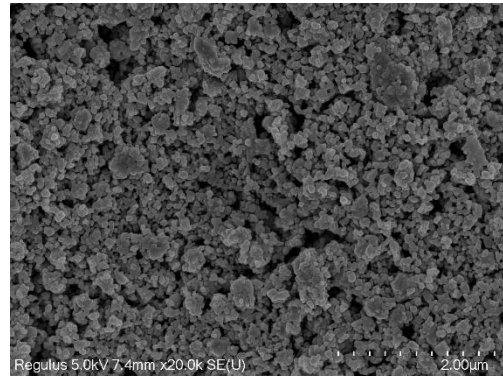
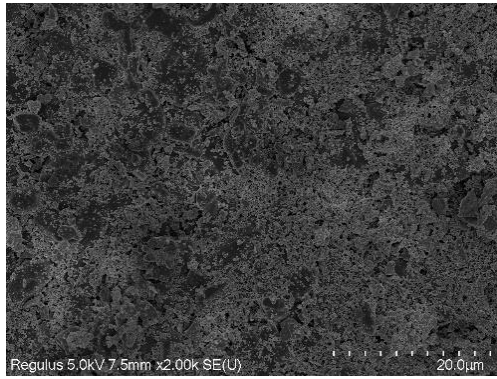
Табела 9. Величине CeO_2 кристалита у мешаним и чистим оксидима друге серије узорака.

узорак	анатаз [nm]	рутил [nm]	CeO_2 [nm]
CeO_2	-	-	49,50
TiCe1-II	-	-	17,51
TiCe2-II	-	-	14,04
TiCe3-II	-	-	11,42

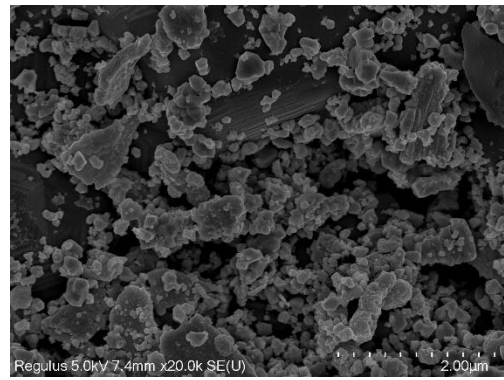
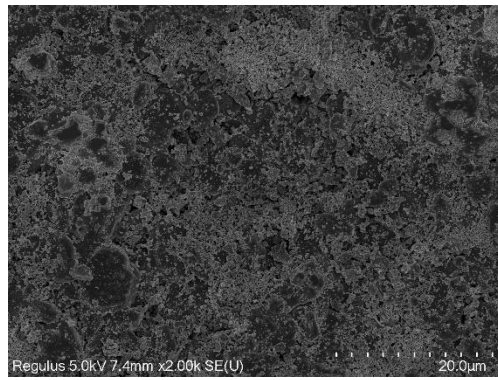
6.3 Скенирајућа електронска спектроскопија (SEM) и енергетско дисперзивна спектроскопија (EDS) активних слојева

6.3.1 SEM анализа активних слојева прве серије: утицај времена млевења

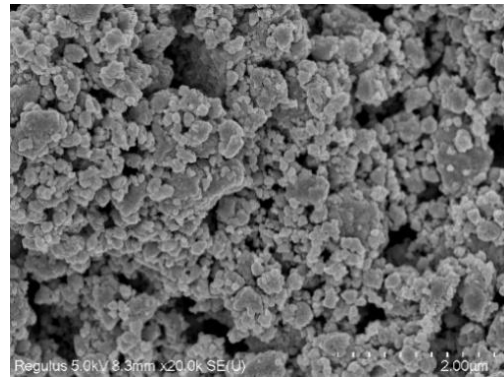
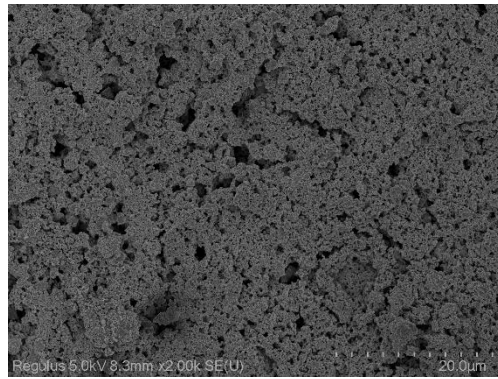
Микрографи централних области слојева референтних и мешаних оскида прве серије добијени SEM медотом приказани су на слици 27. На снимцима добијеним из горње и доње области слојева уочена је иста морфологија површина. Површину мешаних оскида чине насумично распоређене крупније пахуљасте честице и мање које су сферног облика (слике 27в-27ж, десно). У односу на чисте оксиде, морфологија мешаних оксида карактерише се мањим бројем агрегата и боље умреженим честицама. Узорци TiCe3-I и TiCe6-I, са једнаким масеним односом почетних оскида, донекле се разликују од осталих јер њихова површина подсећа на порозну структуру. Насупрот томе, остали слојеви садрже честице које су гушће спаковане, али је структура тих слојева нехомогенија (слике 23в-23ж, лево). EDS анализа је показала да је одређена количина угљеника присутна је на површини сваког узорка, што се сматра неизбежним када је материјал у контакту са ваздухом. Највећи проценат контаминације угљеничним једињењима нађен је за узорке са 50 % и 80 % садржаја CeO_2 : 9,85, 7,70, 9,82 и 30 % за TiCe2-I, TiCe3-I, TiCe5-I TiCe6-I, редом.



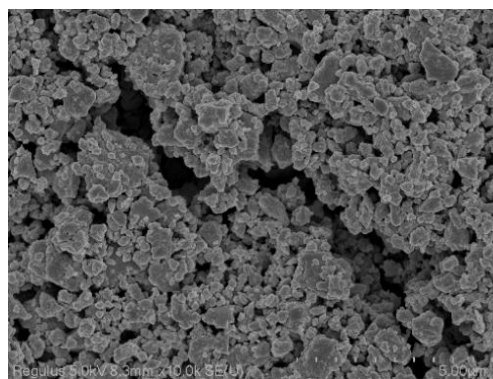
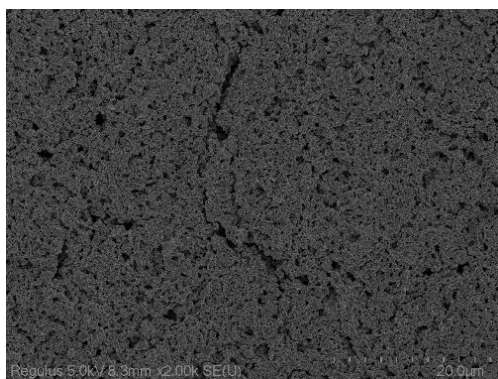
a)



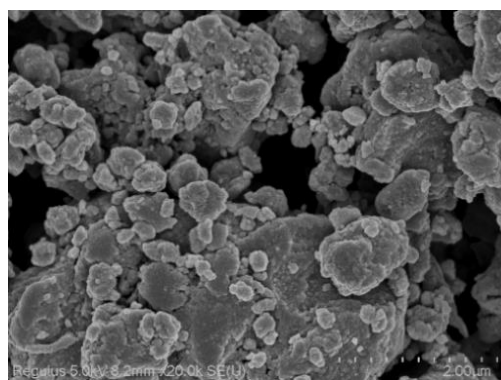
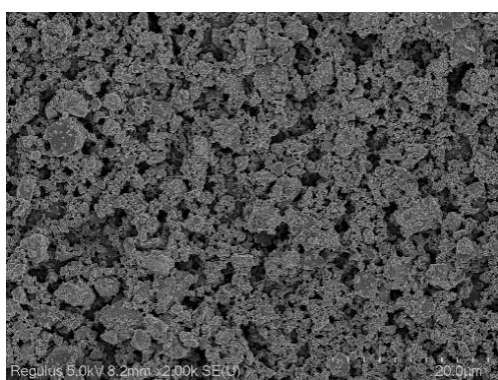
6)



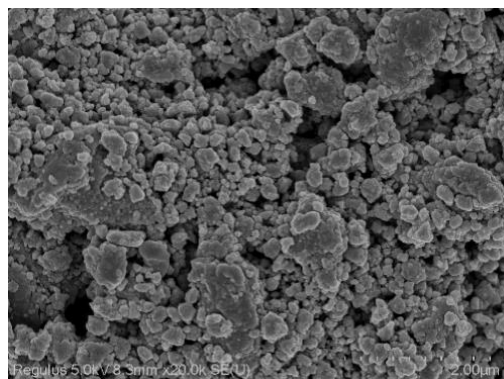
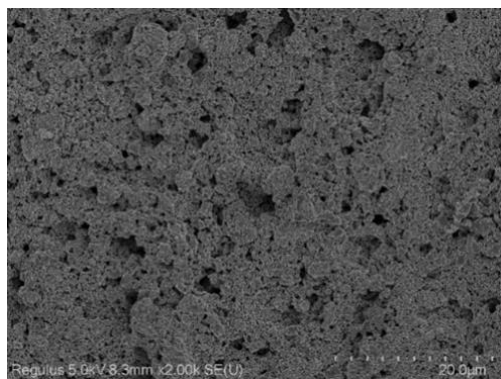
B)



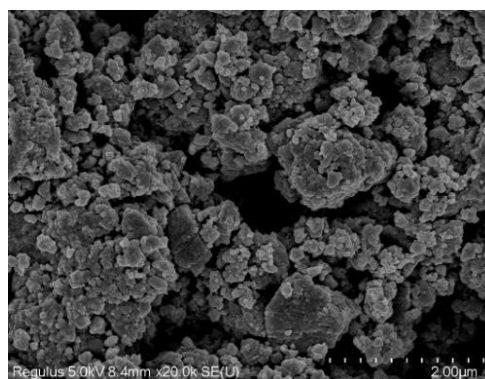
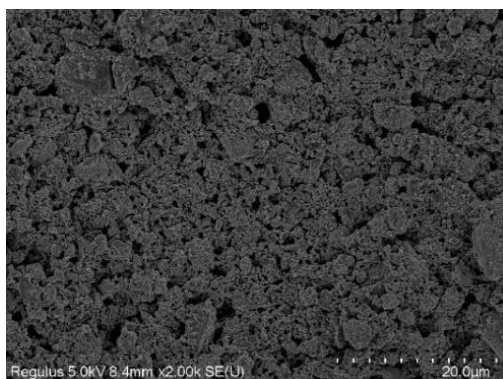
г)



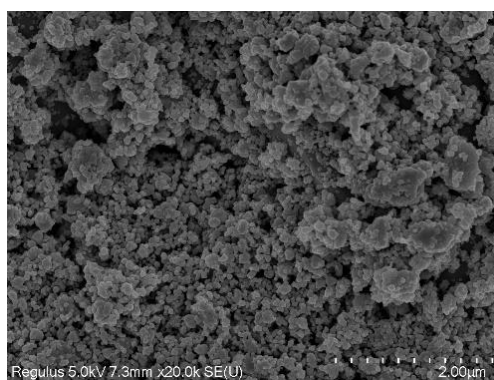
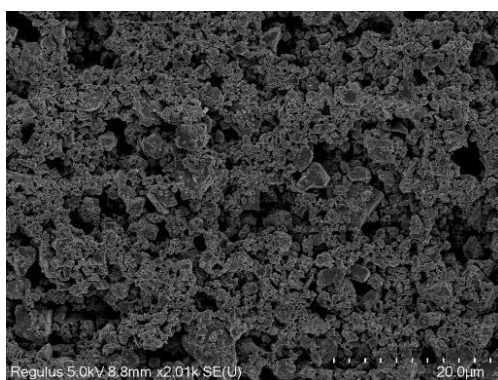
д)



ж)



е)

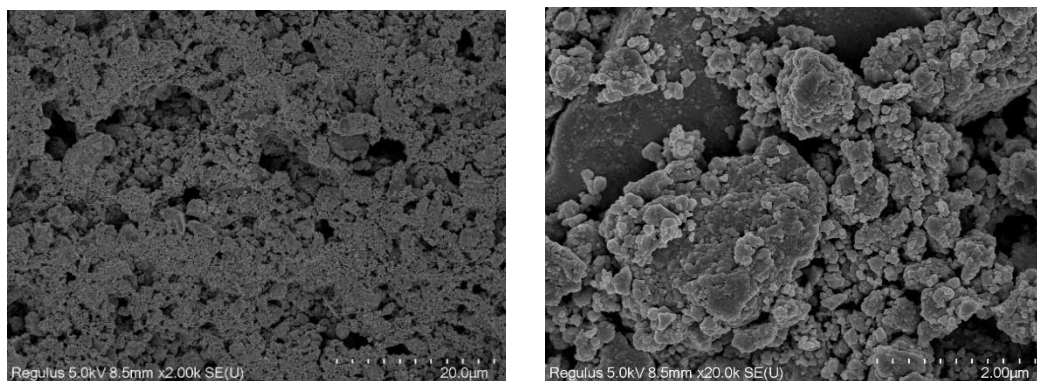


ж)

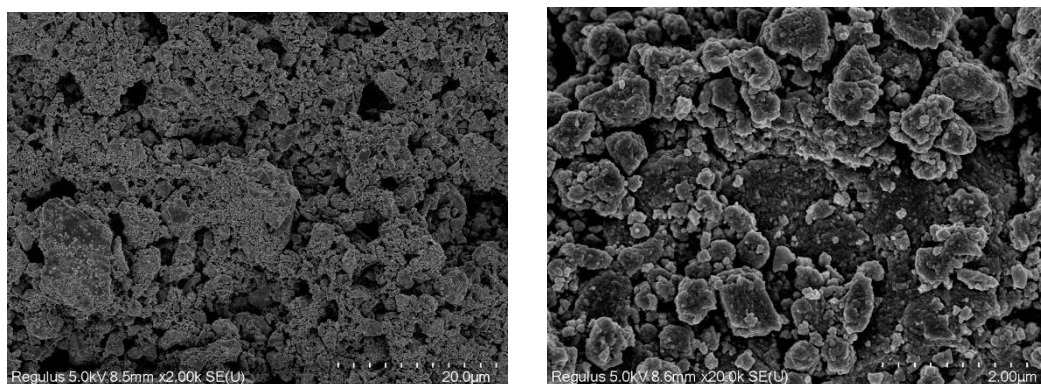
Слика 27. Микрографи добијени скенирајућом електронском микроскопијом за слој: а) референтног TiO_2 ; б) референтног CeO_2 ; в) TiCe1-I ; г) TiCe2-I ; д) TiCe3-I ; ђ) TiCe4-I ; е) TiCe5-I ; ж) TiCe6-I , при увећањима од 2000 (лево) и 20 000 (десно) пута. Приказане слике су добијене из централне области слојева. У доњем десном углу испрекиданом линијом приказан је размерник.

6.3.2 SEM анализа активних слојева друге серије: утицај брзине млевења

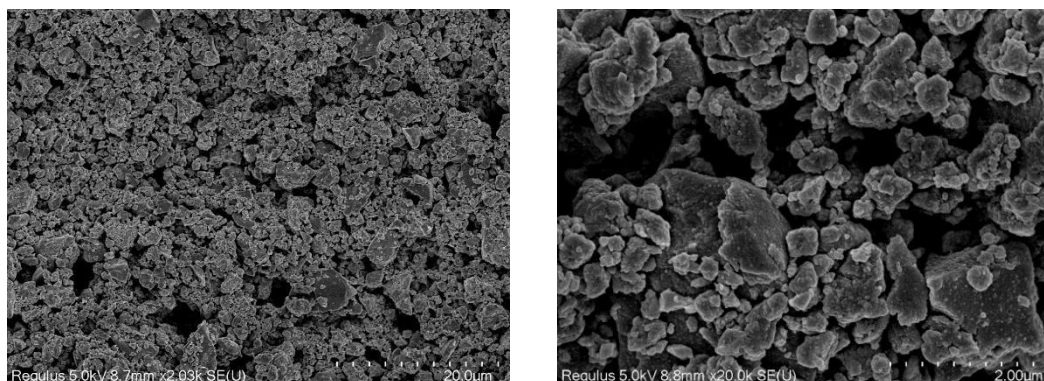
SEM снимци површине $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ друге серије и референтних оксида забележени на централној области слојева приказани су на слици 28. На снимцима добијеним из преосталих области слојева уочена је иста морфологија површина. Сви узорци прве и друге серије поседују сличне површинске карактеристике, са одсуством уређености честица. Површина мешаних оксида, као и чистог CeO_2 , представља дисконтинуирану структуру са видљивим пукотинама (слика 28 лево) и агломератима испод слоја мањих честица (слика 28 десно). Морфологија узорка добијеног млевењем прекурсора на највећој брзини, 550 rpm, незнатно се разликује од преостала два, са издвојеним, појединачним агломератима распоређеним на површини. Микроструктура површине условњена је изабраним начином припреме прекурсора и активног слоја, и широког распона расподеле величине честица прашкастих прекурсора.



a)



б)



в)

Слика 28. Микрографи добијени скенирајућом електронском микроскопијом за слој: а) TiCe1-II; б) TiCe2-II; в) TiCe3-II, при увећањима од 2000 (лево) и 20 000 (десно) пута. Приказане слике су добијене из централне области слојева. У доњем десном углу испрекиданом линијом приказан је размерник.

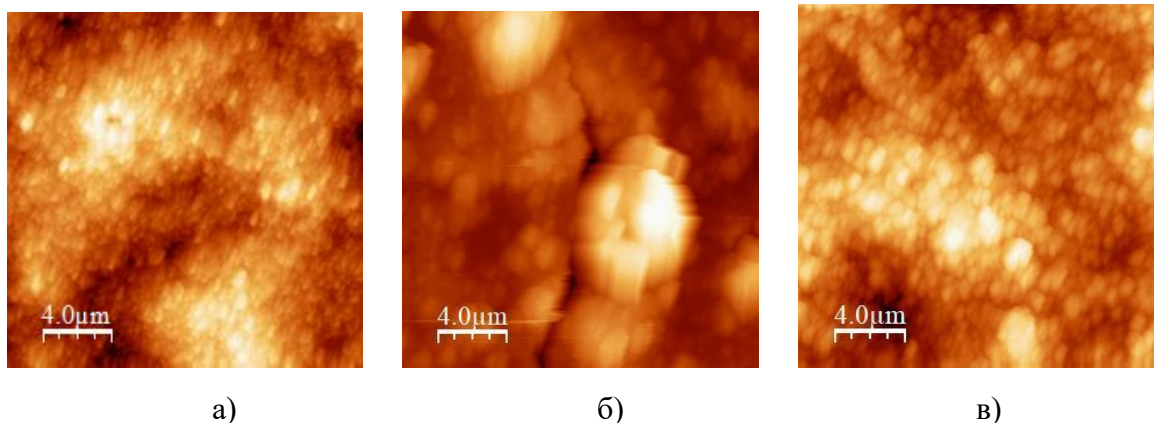
Површина испитивана EDS методом била је $6,5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Јак сингал угљеника нађен за све узорке приписује се, поред контаминантима наталоженим током излагања узорка атмосфери, и производима разлагања органске материје током загревања у протоку аргона током израде

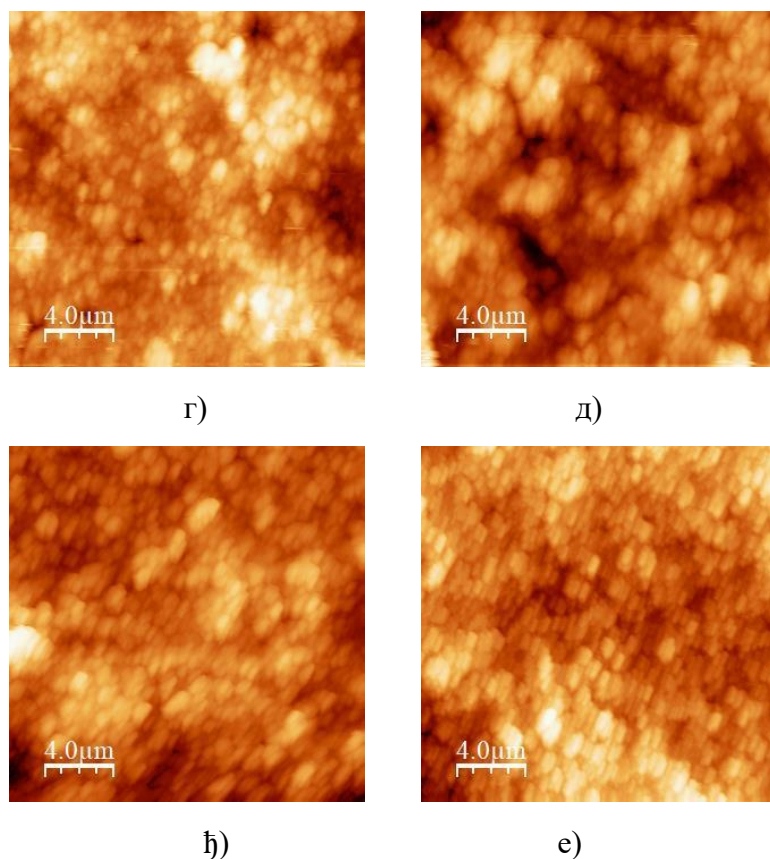
сензора. Наиме, термичка обрада органских једињења у присуству CeO_2 као каталитичког материјала и у атмосфери без кисеоника, процес познат као пиролиза, доводи до формирања угљеничних производа [169]. Највиши садржај угљеника забележен је за узорак TiCe3-II , који је припремљен млевењем прекурсора при највећој брзини, 550 rpm, и чини 8,12 % површине. Проценат угљеничних једињења у преосталим узорцима чини 5,99 и 5,96 % за TiCe2-II и TiCe3-II , редом. Мала количина алуминијума идентификована у свим мешаним оксидима сугерише да површина подлоге од алуминијума није потпуно или равномерно покривена активним слојем. У односу на прву серију, концентрација површинских контаминаната је доста мања.

6.4 Микроскопија атомских сила (AFM) површине активних слојева

На слици 29 дате су дводимензионалне AFM слике за TiO_2 и мешане оксиде прве серије. Просечна вредност храпавости (R_a) и корен средње квадратне вредности храпавости (R_q) дате су у Табели 9. Просечна храпавост површине изражена је као аритметичка средина храпавости (R_a), односно као аритметичка средина апсолутних вредности вертикалног одступања од средње линије која пролази кроз профил филма. Као параметар који је осетљивији на већа одступања од средње линије профила него што је R_a , корен средње квадратне храпавост (R_q) се такође користи за описивање храпавости површине [170].

Површина свих мешаних оксида показује већу храпавост од чистог TiO_2 , што је очекивано с обзиром на облик расподеле величине честица прекурсора: сви прекурсори мешаних оксида имају бимодални облик расподеле и ширу расподелу у поређењу са почетним оксидима. Вредност оба параметра, R_a и R_q , за узорак TiCe1-I одскачу од осталих, док је храпавост слојева направљених од краће и дуже млевених прекурсора слична, осим за узорке са 80 % TiO_2 , односно за TiCe1-I ($R_a=460$) и TiCe4-I ($R_a=200$). Насупрот овим резултатима, мерења криве расподеле величине честица су показала да је утицај дужине трајања млевења на грануларност мешаних оксида израженији када је садржај CeO_2 у мешаним оксидима велики. Следи да се храпавост површине не може довести у везу са ширином криве расподеле честица и карактеристичним дијаметрима прекурсора, као што би се иначе очекивало [171].





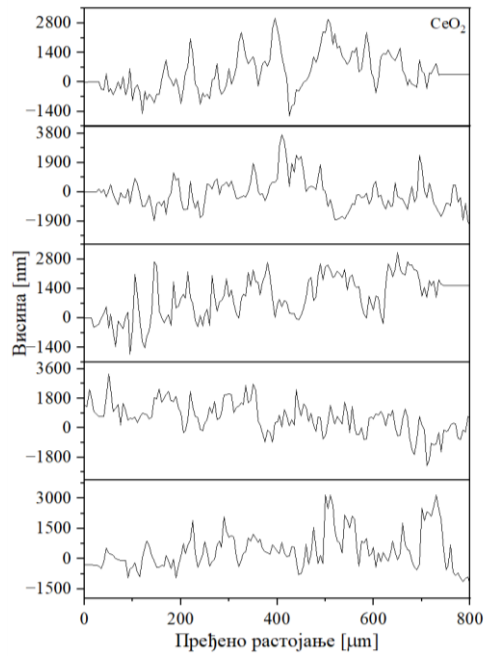
Слика 29. AFM слике површине: а) TiO_2 ; б) TiCe1-I ; в) TiCe2-I ; г) TiCe3-I ; д) TiCe4-I ; ж) TiCe5-I ; е) TiCe6-I слоја. Површина скенирања била је $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

Табела 10. Параметри храпавости слојева TiO_2 и мешаних оксида прве серије добијени на основу AFM мерења. Ради лакшег поређења, редови који одговарају мешаним оксидима истог састава, али су добијени при различитим дужинама млевења, осенчени су истим бојама.

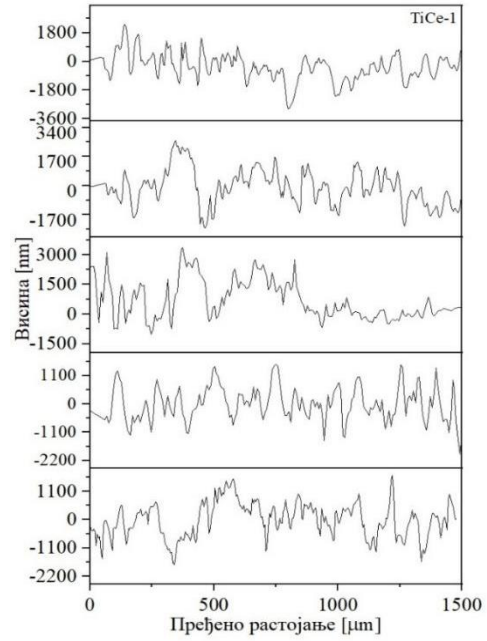
узорак	R_a [nm]	R_q [nm]
TiO_2	97	118
TiCe1-I	460	530
TiCe2-I	180	220
TiCe3-I	130	170
TiCe4-I	200	240
TiCe5-I	190	210
TiCe6-I	115	140

6.5 2D профилометрија површине активних слојева

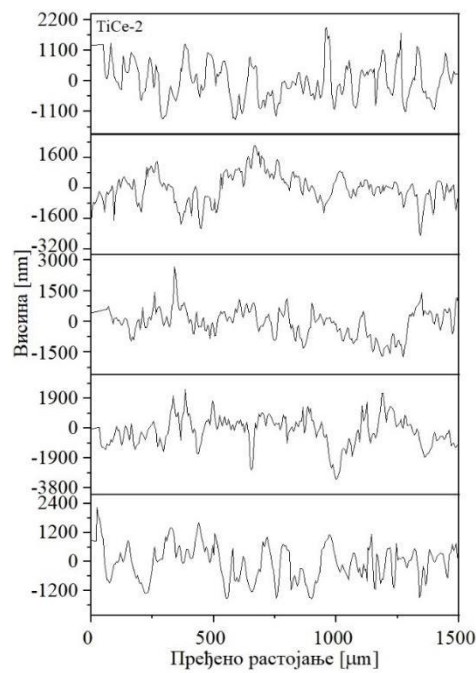
Храпавост површине слојева мешаних оксида друге серије приказана је на слици 30, док је на слици 31 дат поступак одређивања њихове дебљине. Вредности параметра храпавости површине, R_a и R_q , и дебљине мешаних оксида приказане су у Табели 11.



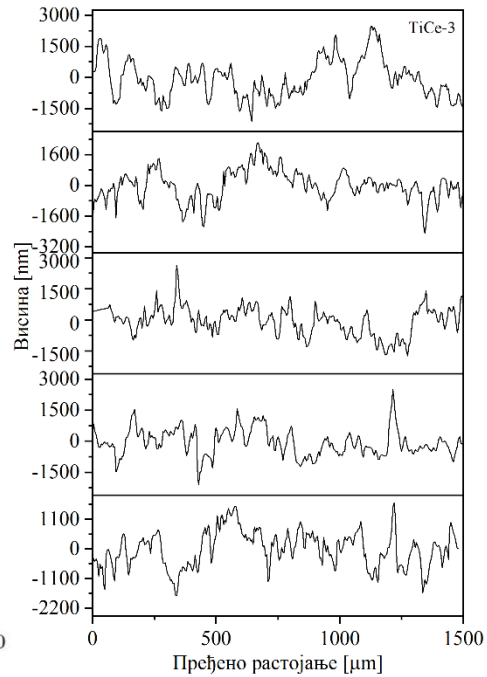
а)



б)



в)

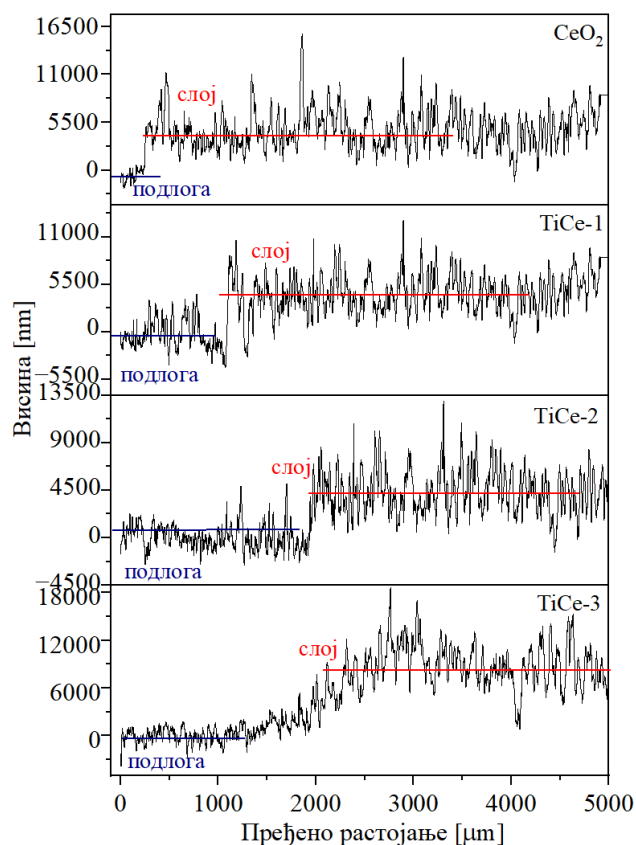


г)

Слика 30. Профили површине CeO_2 слоја и слојева мешаних оксида снимљени на пет различитих позиција.

Аритметичка средина храпавости, R_a , чистог CeO_2 и мешаних оксида је приближна, осим за узорак TiCe1-II, где је она нешто већа. Обрнуто важи за параметар којим се описују већа одступања од средње линије, R_q . Његова вредност је највећа за први узорак, TiCe1-II, а затим опада са порастом брзине млевења, што може бити последица фрагментације великих честица при већем интензитету механохемијских сила. Дебљина CeO_2 слоја је приближно једнака дебљини мешаних оксида добијених од прекурсора млевених при вишим брзинама (TiCe2-II и TiCe3-II).

Дебљина филмова мешаних оксида расте сразмерно повећању храпавости њихове површине; храпавост филмова различитих дебљина се значајно разликује, док је храпавост филмова са сличним дебљинама (TiCe2-II и TiCe3-II) приближних вредности. Параметри храпавости првог узорка (TiCe1-II) су значајно веће од преостала два, док је храпавост свих узорака прве серије већа у односу на узорке из прве серије. Дебљина филмова расте пропорционално са порастом ширине криве расподеле величине честица, што се може објаснити њиховом густином паковања. Ужа расподела указује на мању разноликост димензија честица у запремини узорка, што омогућава компактније и гушће паковање материјала и резултира у тањем филму. Имајући у виду да утицај ситоштампе и величине честица на храпавост и дебљину филмова није предмет овог истраживања, резултати профилometriје неће бити даље анализирани.



Слика 31. Одређивање дебљине слојева помоћу 2D профилometriје. Црна и црвена линија означавају средњу линију профила у области подлоге и слоја, редом. Дебљина активног слоја одређена је као разлика средње линије слоја и подлоге.

Табела 11. Параметри површинске храпавости и дебљине чистог CeO_2 и мешаних оксида друге серије добијени помоћу 2D профилометријских мерења.

узорак	Ra [nm]	Rq [nm]	дебљина [μm]
CeO_2	526	835	≈ 4.7
TiCe1-II	660	820	≈ 7.7
TiCe2-II	543	752	≈ 4.4
TiCe3-II	562	711	≈ 4.7

6.6 Анализа активних слојева раманском спектроскопијом

6.6.1 Раманска спектроскопија слојева прве серије: утицај времена млевења

На слици 32 приказани су рамански спеткри прве серије мешаних оксида и референтних оксида. Уочавају се траке почетних оксида, без сигнала који потиче од нових кристалних структура. Три траке у спектру TiO_2 приписане су анатазној фази; најинтензивнија потиче од вирбационог мода E_{1g} [172]. Остали сингали припадају рутилној фази и потичу од мода вибрација E_g и A_{1g} и фононског расејања на њеној кристалној структури. Једина трака нађена у спеткру CeO_2 одговара F_{2g} моду кубне решетке.

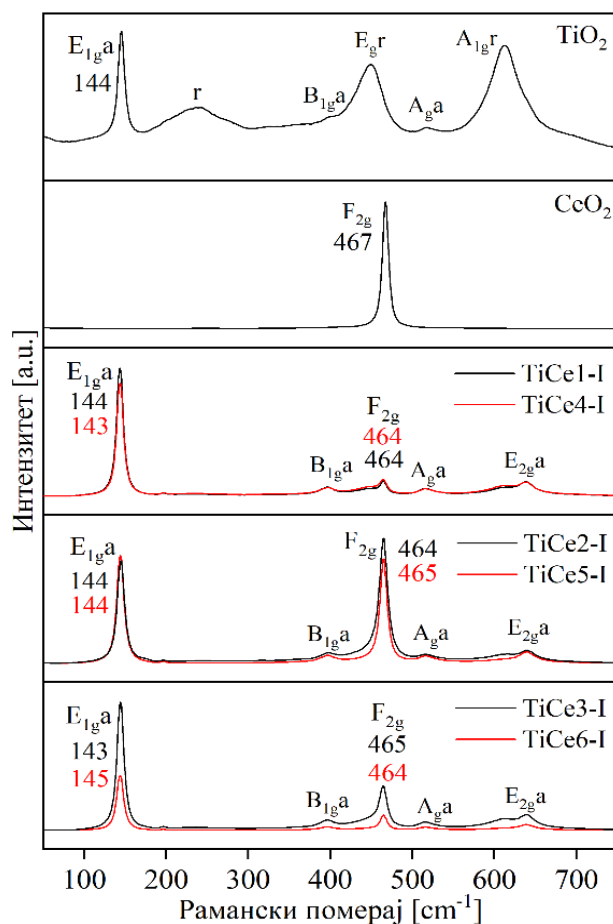
Због фазне трансформације анатазне фазе у рутилну током термичке обраде пасте на повишеним температурама [173] вибрациони модови анатаза су маскирани широким рутилним тракама. Након механохемијске синтезе мешаних оксида, изглед и положај TiO_2 и CeO_2 трака су се променили. TiO_2 - CeO_2 спектри садрже три додатне траке на око 640 , 397 и 195 cm^{-1} , приписане E_{3g} , B_{1g} и E_{2g} модовима анатазне фазе (означене звездицом на слици 32) [173]. Прорачуни Ti-O дужина у решетки TiO_2 показују да ове вибрације потичу од благо деформисаног TiO_6^{-8} октаедра анатазне кристалне структуре [63]. Оштре и уске траке на око 145 cm^{-1} и 464 cm^{-1} указују на високи степен кристаличности анатазне и CeO_2 фазе у свим смешама.

У поређењу референтним TiO_2 , релативна количина рутила у односу на анатаз у свим TiO_2 - CeO_2 слојевима опада, што се огледа у смањењу интензитета Раманових трака које се налазе на 612 , 445 и 238 cm^{-1} . Промене релативног односа површина испод трака анатазне (E_{1g}) и рутилне вибрације (A_{1g}) сумиране су у табели 11. Уочава се да са продужетком времена млевења, за мешане оксиде истих састава, фракција рутилне фазе расте. Ово је у корелацији са резултатима XRPD анализе, која је такође показала да се тежински удео рутила повећава са дужином трајања млевења (Табела 7). Изузетак су узорци са једнаким масеним односом оксида (TiCe3-I и TiCe6-I). У овим системима, температура достигнута током дужег процеса млевења је довољно висока да иницира фазни прелаз.

Највећа промена фазног састава у односу на чист TiO_2 , као и са променом времена млевења, нађена је за мешане оксиде који садрже висок проценат CeO_2 , односно за TiCe2-I и TiCe5-I (осенчено сивом бојом у табели 11). Овај резултат потврђује да присуство CeO_2 ефикасно инхибира фазни прелаз анатаз-рутил, стабилизује анатазну структуру и спречава раст кристала рутила [174]. Инхибиција фазне трансформације највероватније је последица успостављања

Ce–O–Ti интеракција на граници између два оксида [174]. Природа ове интеракције за сада остаје неразјашњена, као и питање да ли је дошло до формирања композита, односно чврстог раствора, у региону контакта између TiO_2 и CeO_2 .

Неједнакост параметара решетке између два различита кристала у контакту, као што је случај са TiO_2 и CeO_2 , обично изазива напрезање решетке. Као резултат дисторзије кристалне структуре јавља се промена положаја пикова, што је уочено код трака које припадају TiO_2 и CeO_2 [175]. Црвени померај је већи у случају CeO_2 вибрације, F_{2g} , посебно у спектрима узорака који не садрже удео CeO_2 већи од 0,5, а то су TiCe1-I , TiCe4-I и TiCe6-I (до 3 cm^{-1}). Није уочена трака која би указивала на присуство кисеоничних ваканција насталих под утицајем механичких сила, а померај трака није довољно изражен да би се приписао настанку ових дефеката. Ипак, могуће је да је ова вибрација маскирана сигналом који долази од анатазне и рутилне фазе, јер су њихови таласни бројеви блиски.



Слика 32. Рамански спектри почетних оксида и мешаних оксида прве серије; „r“ приписује вишеструком расејању фонона на рутилној фази. Спектри мешаних оксида млевених 40 минута означени су црвеном бојом, док су црном бојом приказани спектри мешаних оксида млевених 100 минута. Резултати за два узорка истог састава груписани су на истом графику.

Табела 12. Однос површине сигнала анатазне (E_{1g}) и рутилне фазе (A_{1g}) за прву серију узорак. Ради лакшег поређења, редови који одговарају мешаним оксидима истог састава, али су добијени при различитим дужинама млевења, осенчени су истим бојама.

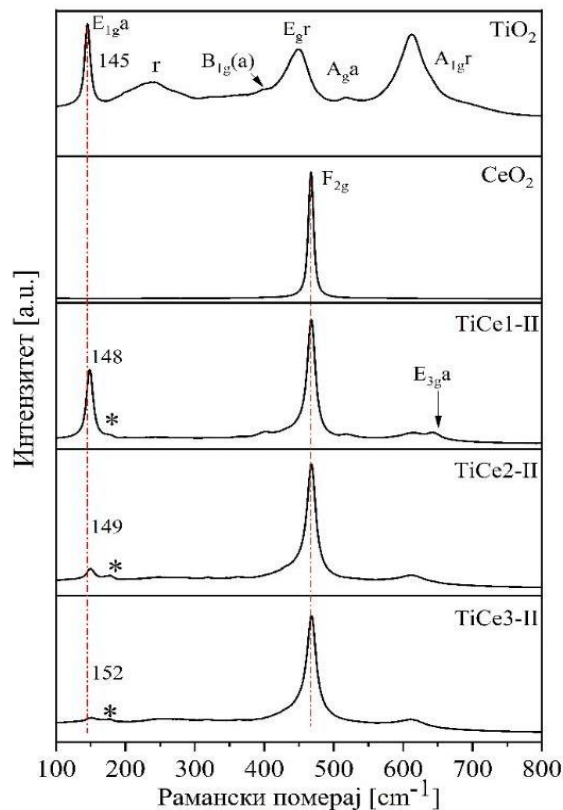
узорак	E_{1g}/A_{1g}
TiO ₂	1,12
TiCe1-I	12,28
TiCe2-I	24,85
TiCe3-I	9,45
TiCe4-I	10,73
TiCe5-I	11,38
TiCe6-I	17

6.6.2 Раманска спектроскопија слојева друге серије: утицај брзине млевења

Рамански спектри мешаних оксида друге серије, као и референтних оксида, приказани су на слици 33. Као и у претходном случају, нису детектована једињења између TiO₂ и CeO₂. Трака на 642 cm⁻¹, односно E_{3g} вибрациони мод карактеристичан за деформисану решетку анатаза, присутан је само у спектру узорка TiCe1-II. Ова трака је у спектру TiO₂ заклоњена интензивном рутилном траком A_{1g}. У спектрима свих мешаних оксида јавља се нова трака на положају 177 cm⁻¹. Према литератури, сличне карактеристике на 181 cm⁻¹ [172] и 170 cm⁻¹ [176] доводе се у везу са фазом TiO₂ II, која се неповратно формира из анатаза или рутила под дејством високих притисака. Фазна трансформација из анатаза у TiO₂ II иницирана процесом високоенергетског млевења потврђена је у истраживањима [176], [177].

Релативна површина испод E_{1g} траке анатаза у односу на A_{1g} траку рутила (A_a/A_r) у спектрима мешаних оксида разликује се од оних у спектру чистог TiO₂ (Табела 13). У спектру TiCe1-II слоја сингал анатаза, E_{1g}, је доминантан, што још једном потврђује да присуство CeO₂ омета трансформацију анатаза у рутил [90]. У случају узорак TiCe2-II и TiCe3-II уочен је потпуно супротан ефекат: слабљење анатазне траке и смањење односа релативног интензитета и површина ове две траке, што указује на промену фазног састава TiO₂ у односу на претходни узорак.

Фазна трансформација анатаз-рутил у последња два узорка је вероватно потпомогнута порастом енергије судара и температуре који настаје услед повећања брзине ротације [178], [179]. Наиме, експериментално је потвђено да атом Се ефикасно стабилизује кристалну структуру анатаза, али само до одређене, критичне температуре [180]. Друга могућа интерпретација је да механичке силе изазивају аморфизацију анатазне фазе. Иако се након млевења при средњој брзини (450 rpm) примећује значајно слабљење вибрационих модова анатаза, трака која припада TiO₂ II јавља се у сва три спектра мешаних оксида. Како се брзина ротације повећава, интензитет траке анатаза, E_{3g}, се такође смањује, а сигнал који потиче од вибрација рутилне фазе, A_{1g}, постаје доминантан.



Слика 33. Рамански спектри почетних оксида и мешаних оксида друге серије; звезда (*) означава траку TiO_2 II фазе на 177 cm^{-1} , док се „r“ приписује вишеструком расејању фонона на рутилној фази.

Табела 13. Однос површине сигнала анатазне (E_{1g}) и рутилне фазе (A_{1g}) за другу серију узорака.

узорак	E_{1g}/A_{1g}
TiO_2	1,12
TiCe1-II	5,49
TiCe2-II	1,46
TiCe3-II	1,12

Ширење траке и њен асиметрични облик, карактеристични за F_{2g} траку у спектрима мешаних оксида, обично указују на уситњавање, нехомогено напрезање решерке и присуство дефеката [181], [182]. Плави померај анатазне траке, E_{1g} , у односу на референтни оксид, постоји у спектрима свих мешаних оксида, мада је он незнатан, док за узорак TiCe3-II достиже чак 7 cm^{-1} . Ово може бити проузроковано променом параметра кристалне решетке материјала услед формирања раствора два оксида [159], [183], што потврђује и померај пикова уочен у дифрактограму TiCe3-II прекурсора. Ипак, треба напоменути да на позицију траке може утицати и промена нагиба позадине спектра. Вибрације повезане са кисеоничним ваканцијама нису детектоване ни у случају друге серије узорака.

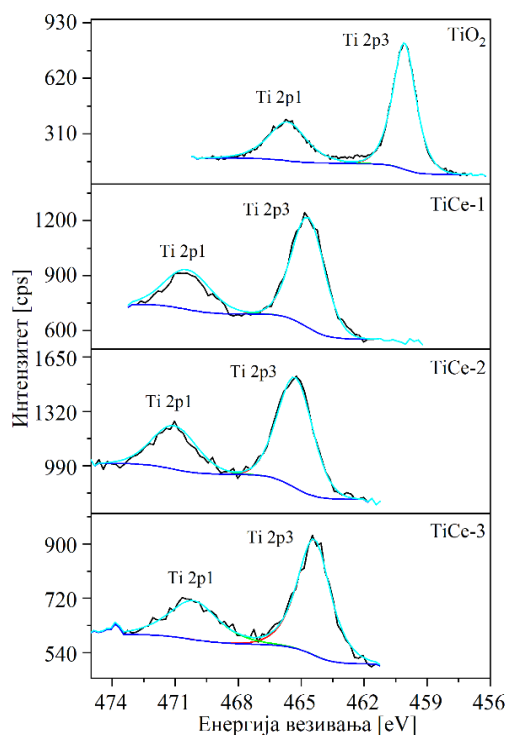
6.7 Фотоелектронска спектроскопија X-зрачења активних слојева (XPS)

Имајући у виду да досадашњи резултати указују на одсуство значајних разлика између утицаја два параметра, дужине и брзине млевења, на физичкохемијске особине активних слојева, за XPS карактеризацију и моделовање површине одабрани су само узорци друге серије. Установљено је да постоји проблем наелектрисавања свих узорка, референтних и чистих оксида, који је изазван њиховом малом проводљивошћу, посебно на собној температури. Најзначајнија последица наелектрисавања узорка је померање фотоелектронских и Ожеових линија ка већој енергији везивања. Међутим, ефекти неуједначеног наелектрисавања, када су различити региони анализирани узорка на различитим електричним потенцијалима, захтевају детаљнију анализу. Неуједначено (или диференцијално) наелектрисавање додатно шири све фотоелектронске линије датог једињења и у неким случајевима деформише њихове облике, што онемогућава праћење чак и једноставних промена у енергији везивања, које се приписују различитим хемијским везама. У екстремним случајевима, иста фотоелектронска линија може да се јави на две позиције у спектру. Овај феномен настаје услед наглих промена електричног потенцијала између два површинска региона, која могу представљати две хемијске фазе са различитим својствима транспорта електрона (или шупљина) у непосредном контакту. Расподела потенцијала може постојати унутар дубине или површини узорка или оба истовремено. Ако је позната теоријска енергија везивања одређене фазе, измерена енергија везивања може се користити за израчунавање електричног потенцијала, тј наелектрисавања, узорка или области узорка који садржи ту фазу. Електрични потенцијал је једнак апсолутној вредности разлике теоријског и експерименталног положаја пика. Ако две фотоелектронске линије имају знатну различиту промену енергије везивања, њихов сигнал потиче из различитих региона узорка и зато се не могу припадати истој хемијској фази. Пошто облик фотоелектронске линије носи информације о просторној расподели одређеног елемента, линије исте хемијске фазе би требало да имају исти облик [184]. Применом ових принципа на XPS анализу у оквиру ове тезе, показало се да наизглед најмање значајне фотоелектронске линије у нашим узорцима, а то су C 1s линије угљеника, носе веома важне информације о укупној површинској структури узорака. Стога је од пресудног значаја прецизно идентификовати и квантификовати прекривајући слој угљоводоника који су неизбежни загађивачи у узорцима изложеним ваздуху, као и органских једињења који садрже угљеник.

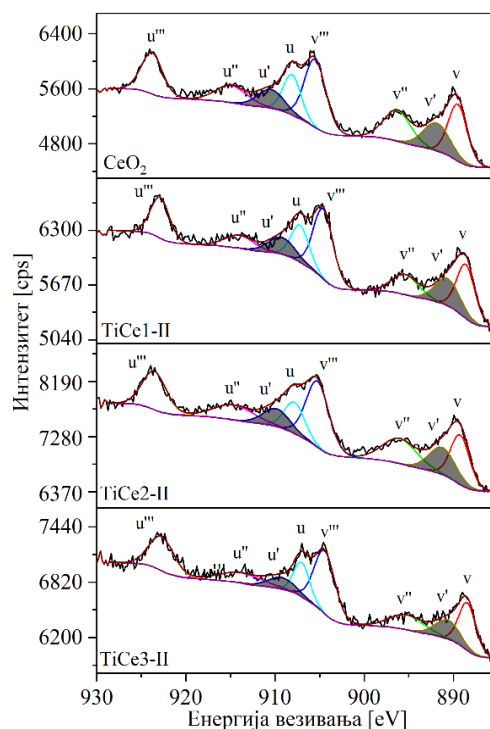
Детаљни спектри елемената референтног TiO_2 приказани су на сликама 34а, 34в и 34г. Детектован је стехиометријски облик, без доприноса нестехиометријских оксида (слика 34а). Ti_2O_3 или TiO , који се јављају на нижим енергијама везивања линије Ti 2p, нису примећени. Теоријска вредност положаја Ti 2p_{3/2} линије је 458,6 eV [185]. Сходно томе, на основу положаја ове линије у приказаном спектру референтног оксида, потенцијал атома TiO_2 фазе је на потенцијалу од 1,6 V. Доминантни пик C 1s линије (слика 34в), који одговара угљенику наталоженом на површини, односно контаминацији на површини, померен је за око 1,8 eV у односу на свој очекивани положај [185] што указује на прилично уједначено површинско наелектрисавање. У спектру O1s линије, примећена су три доприноса (слика 34г), која се приписују (здесна налево) оксиду метала (O1) у запремини материјала, дефектном/хидроксилованом површинском кисеонику (O2), који прати O1, и кисеонику органских једињења, O3 [185]. Исти модел деконволуције O1s линије примењен је за спектре свих узорака. Као последица наелектрисавања, сви пикови ове линије су померени за око 1,6 eV ка вишим енергијама везивања. Дакле, ово је случај равномерног наелектрисавања. Поред

угљоводоника, у C 1s спектру идентификоване су и C-O везе, односно угљеник који припада органским једињењима (слика 34в).

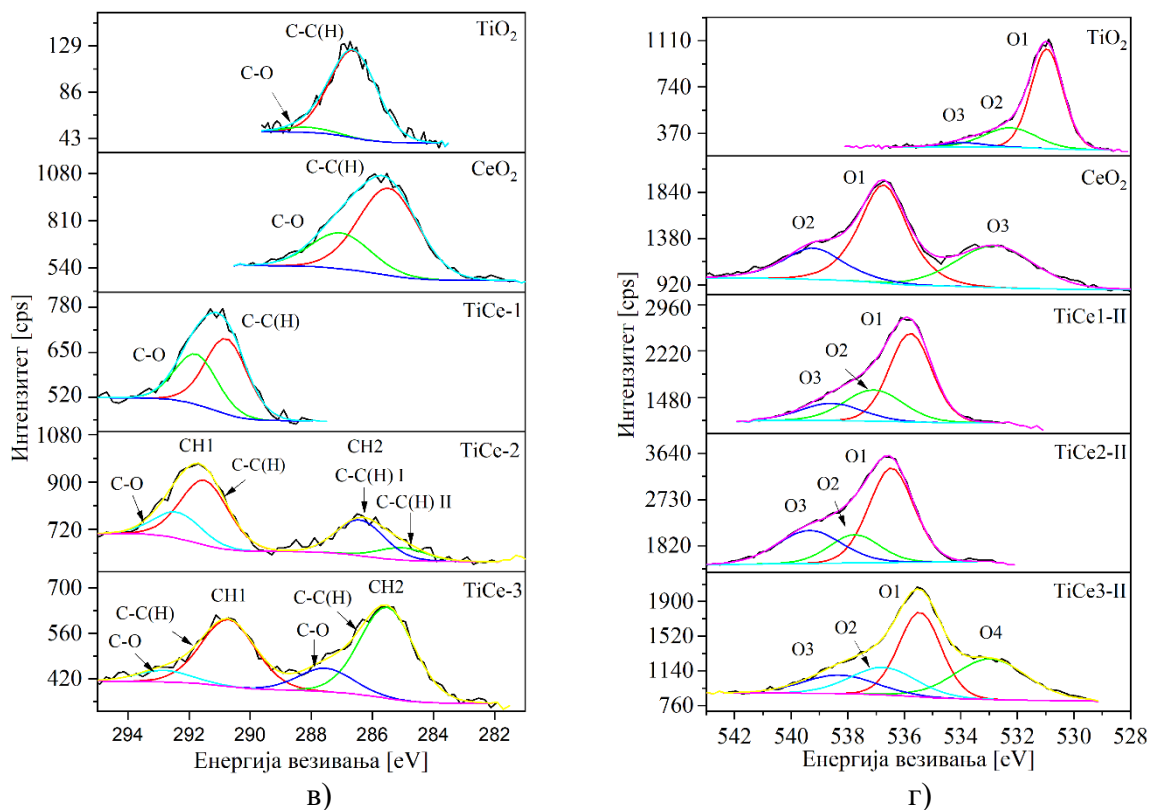
Облик фотоелектронске Ce 3d линије (слика 34б) референтног CeO₂, реконструисан је коришћењем модела фитовања који су у својој студији [186] дали Бароуз и остали. Мала одступања између теоријског модела и експерименталног фита могу потицати од теоријских непрецизних прорачуна позадине и контаминацији угљеником која преференцијално заклања Ce 3d сигнал који се налази на страни високих енергија везивања. Линија је фитована на 8 максимума, 4 за сваку вредност угаоног момента ($j = 5/2, 3/2$). Скупови пикова означени са „v“ и „u“ припадају фотоелектронској линији Ce 3d_{5/2} и Ce 3d_{3/2}, редом. Пик „v/u“ је главни допринос фазе CeO₂, „v'/u“ одговара оксидационом стању Ce³⁺, а остали представљају сателите фазе стехиометријског оксида CeO₂. Поређењем измереног положаја доминатног сигнала Ce 3d_{5/2} (v) са очекиваним у узорку без наелектрисавања [187], утврђено је да је потенцијал CeO₂ око 7,2 V. Количина Ce у оксидационом стању +3, израчуната је из релативног односа збира површина врхова v' и u' и укупног интензитета линије, и за референтни CeO₂ износи око 18,4 %. Под претпоставком да су сви Ce³⁺ смештени на површини, што имплицира да се налазе у близини кисеоничних ваканција, и знајући да једна ваканција доводи до формирања два Ce³⁺ јона, може се проценити горња граница концентрације ових дефеката. У овом узорку, онда износи 9 % у односу на укупну површинску концентрацију Ce. Слој угљоводоника, заједно са C-O везама, (слика 34в) и оксидна фаза (слика 34г) су на различитим потенцијалима, што је пример неравномерног наелектрисавања, супротно узорку TiO₂. Разлог за то може бити недостатак омског контакта између слоја угљоводоника и CeO₂, који би иначе омогућио једнак транспорт и дистрибуцију електрона кроз две различите фазе.



а)



б)



Слика 34. Спектри а) Ti 2p линије; б) Ce 3d линије (осенчени пикови припадају Ce^{3+} , док скуп пикова „v“ одговара угаоном моменту 5/2, а „u“ 3/2); в) C 1s линије; г) O 1s линије.

Линије метала, Ce 3d_{5/2} и Ti 2p_{3/2} (слике 34а и 34б) у спектрима слоја TiCe1-I, померене су за око 6,1 eV у односу на њихове теоријске положаје (882,3 eV и 458,6 eV, редом), што указује на једнако наелектрисавање две оксидне фазе. Утврђено је да слој угљоводоника на површини овог узорка има потенцијал једнак металним оксидима, као у случају чистог TiO₂. Из овога се закључује да честице TiO₂ доводе до успостављања галванског контакта између CeO₂ и слоја угљоводоника. Очекивани положај линије O1 у фази CeO₂, израчунат из њеног релативног положаја у односу на линију Ce 3d_{5/2} [188], износи 529,5 eV, што се практично поклапа са истом линијом у фази TiO₂ (529,7 eV) [189]. На основу овог податка и израчунатог потенцијала два оксида, закључује да се и у случају овог узорка, положаји кисеоника металних оксида поклапају. Зато је деконволуција линије O 1s урађена помоћу три максимума, као у случају референтних, појединачних оксида. Исти модел фитовања детаљног спектра кисеоника је примењен и на узорке TiCe2-II и TiCe3-II.

На површини следећег узорка, TiCe2-II, TiO₂ и CeO₂ леже на приближно једнаком електричном потенцијалу од око 6,7 V. Међутим, C 1s линија јавља се у облику два различита пика са енергетским размаком од 5 eV, што указује на неравномерно наелектрисавање. Сигнал CH1 на вишој енергији везивања састоји се од сигнала слоја угљеника и органских једињења, односно C-O веза. Потенцијал ових структура одговара положају металних оксида. Сигнал на нижим енергијама, CH2, је такође фитован на два максимума која су приписана угљенику из два региона са различитим потенцијалима. Фитовање O 1s линије показује да се она састоји од три доприноса на истом потенцијалу и сигнала оксидне фазе, из чега следи да је деконволуција C 1s

линије тачна. Након корекције за наелектрисавање (6,7 V), положај O3 износи 532,6 eV, што додатно потврђује да се CH1 структура налази на истом потенцијалу као и оксиди, и да једињење које даје сигнал CH2 не садржи кисеоник.

Анализом положаја фаза присутних у спектру C 1s линије установљено је да је наелектрисавање за узорак TiCe3-II изразито неравномерно. Потенцијал структуре CH1 једнак је заједничком потенцијалу оксида, који за овај узорак износи приближно 5,8 V. Сигнал највећег интензитета припада структури, CH2, са знатно различитим потенцијалом, 0,8 V. Дакле, ово је пример диференцијалног наелектрисавања узорка. О 1s линија је фитована на четири максимума. Поред доприноса металних оксида O1 и O2 у запремини и на површини, индетификован је и кисеоник из органског једињења: по један за сваки од угљоводоничних региона CH1 (O3) и CH2 (O4), који леже на различитим потенцијалима. Релативни положаји сигнала O1 у односу на фотоелектронске линије метала су O1-Ti 2p_{3/2} = 71,1 eV и Ce 3d_{5/2}-O1 = 352,9 eV, што се поклапа са осталим мешаним, као и референтним, оксидима. Након корекције енергија везивања за потенцијал структура CH1 и CH2, одређено је да се O3 и O4 налазе на 532,5 eV. Њихов положај је практично једнак енергијама везивања органског кисеоника у претходним спектрима.

Из релативних положаја фотоелектронских линија метала и O 1s, чини се да су у чистим и мешаним оксиди присутне исте хемијске везе: TiO₂ се налази у свом стехиометријском облику, док је у случају CeO₂ стехиометриски облик већински, са извесном количином Ce³⁺. Користећи исти приступ као и за CeO₂, израчунато је да је проценат Ce³⁺ у узорцима TiCe1-II, TiCe2-II и TiCe3-II 19,1 %, 17,8 % и 14, 9%, редом, што значи да је количина кисеоничних ваканција 9,5 %, 8,9 % и 7, 4 %. Концентрација ових дефеката у узорку TiCe1-II је незнатно већа него у чистом CeO₂ (18,4 %), док је за последњи узорак, TiCe3-II, евидентно смањење концентрације ових јона.

6.7.6 Квантитативна XPS анализа референтних и мешаних оксида

Енергије везивања свих доприноса линија Ti 2p, Ce 3d, C 1s и O 1s наведене су у Табели 13. За разлику од референтних оксида и TiCe1-II, у спектрима TiCe1-II и TiCe1-II уочена су два фазе угљоводоника, CH1 и CH2, који леже на различитим потенцијалима. Ово је можда последица недостатка електричне проводљивости између истих, при чему само једна од ових фаза на површини ових филмова. Идентификацијом веза утврђено је да је наелектрисавање угљоводоничног слоја узорка TiCe1-II и оксидних фаза једнако. Сходно томе, претпоставља се да CH1 структура у C 1s спектру TiCe2-II и TiCe3-II узорка потиче од слоја угљоводоника изнад TiO₂ и CeO₂ домена. Ова хипотеза може да се потврди израчунавањем дебљине површинског слоја контаминаната. Истовремено, овај приступ омогућава моделовање структуре TiO₂-CeO₂ слојева.

Табела 14. Положај линија Ti 2p, Ce 3d, C 1s и O 1s изражен у енергијама везивања. за За спектре 2p и Ce 3d линије приказана је само једна компонента спин-орбиталног цепања.

линија	Ti 2p	Ce 3d				C 1s		O 1s			
	3/2	v	v'	v''	v'''	C-C(H)	C-O	O1	O2	O3	O4
TiO ₂	460,1	/	/	/	/	286,6	288,1	531,0	532,3	533,9	/
CeO ₂	/	889,5	891,9	896,3	905,5	285,5	287,0	536,7	539,2	532,8	/
TiCe1-II	464,7	888,6	890,6	895,4	904,6	290,8	291,8	535,8	537,1	538,6	/
TiCe2-II	465,3	889,2	891,2	896,0	905,2	291,5 (CH1) 286,4 (CH2 I)	292,4 (CH1)	536,5	537,8	539,3	/

						285,0 (CH2 II)					
TiCe3-II	464,4	888,4	890,6	895,2	907,0	290,7 (CH1) 285,5 (CH2)	292,8 (CH1) 287,5 (CH2)	535,4	536,7	538,3	533,0

Табела 15. Покривеност површине (θ_{Ti} и θ_{Ce}), дебљина слоја угљоводоника (d) и однос концентрације (O:Ti/O:Ce) за чисте и мешане оксиде.

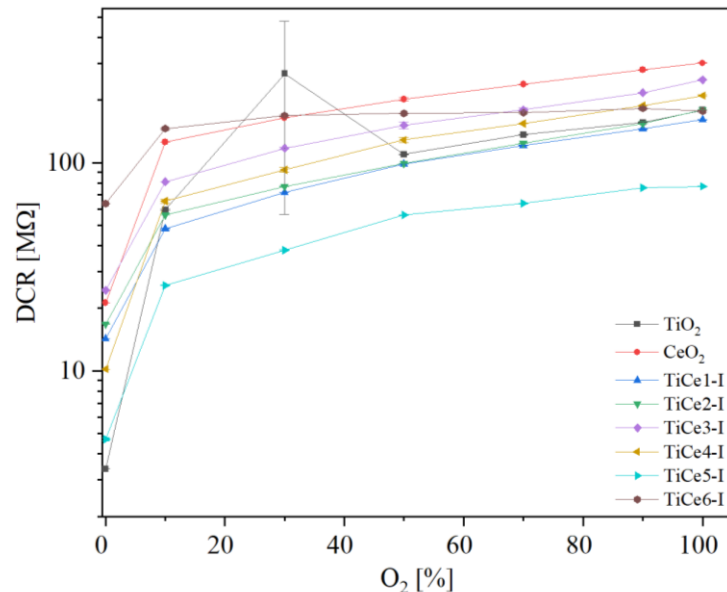
узорак	θ_{Ti} : θ_{Ce} [%]	d [nm]	O: Ti/O: Ce
TiO₂	-	1,15	O: Ti=1,98
CeO₂	-	2,73	O: Ce=2,52
TiCe1-II	43:57	1,51	O: Ce=2,65
TiCe2-II	31,7:68,3	2,42	O: Ce=2,72
TiCe3-II	34,5:65,5	2,15	O: Ce=2,70

Део укупног слоја угљеника који покрива TiO₂ обележен је као θ_{Ti} , у складу са ознаком за покривеност површине фазом TiO₂, док је део који покрива CeO₂ домене означен као θ_{Ce} . Резултати анализе засноване на хипотетичком моделу наведени су у Табели 15. Експериментално одређене вредности покривености површине узорак не поклапају се са почетним вредностима односа TiO₂ и CeO₂. Одступање од очекиваних вредности може бити последица случајних експерименталних грешака које су настале током вишеструких корака припреме пасте, задржавања праха на зидовима посуде за млевење, као и због нехомогене расподеле два оксида по дубини. Дебљина угљоводоничног слоја изнад мешаних оксида је знатно мања од оне која прекрива чист CeO₂, а најтањи слој нађен је на површини узорка TiCe1-II. За овај узорак је такође забележена највећа површинска покривеност TiO₂ доменима (θ_{Ti}) међу мешовитим оксидима, што показује да су површине са већом количином CeO₂ склоније контаминацији. Према подацима у табели 15, дебљина угљоводоничног слоја заиста прати однос површинских концентрација O и Ce атома.

6.8 Електрична мерења

6.8.1 Мерење одзива сензора заснованих на слојевима прве серије

На слици 35 приказана је зависност отпорности једносмерној струји од концентрације O₂ за активне слојеве прве серије, као и за референтне оксиде. Одзив сензора заснованог на TiO₂ није показао линеарну зависност од парцијалног притиска гаса. Забележена је велика стандардна девијација отпорности TiO₂ при 40 % кисеоника. У току експеримента је примећено да је додатни део слоја отпао након излагања сензора овој концентрацији. Нелинеарна зависност отпорности слоја од концентрације гаса, као и насумично одвајање слоја од супстрата чине одзив овог сензора хаотичним, што отежава конструисање калибрационе криве. Због свега наведеног, TiO₂ сензора је непогодан за свакодневну или индустријску примену. Из тог разлога, његова осетљивост неће бити разматрана.

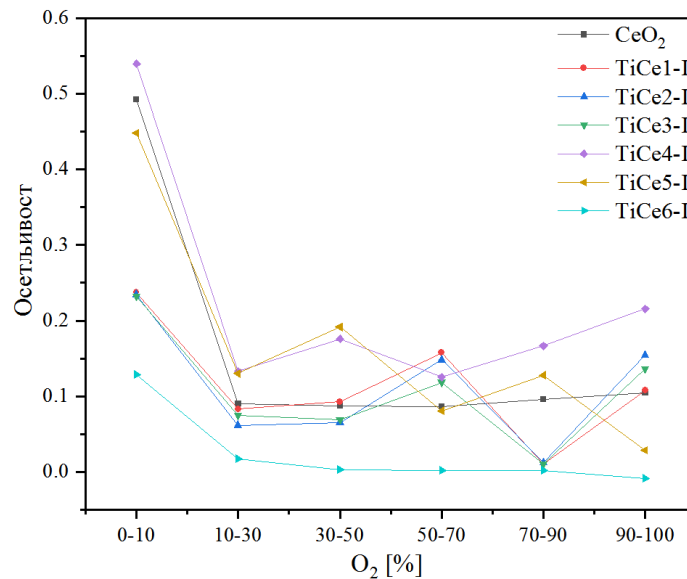


Слика 35. Зависност отпорности једносмерној струји (DCR) од концентрације O₂ за прву серију узорка на температури од 310 °C.

Одзив сензора заснованих на мешаним оксидима линеарно расте са концентрацијом O₂, али после 10 % постепено улази у зону сатурације. Већина узорка мешаних оксида, са изузетком TiCe-6, има значајно нижу отпорност од чистог CeO₂. Високе отпорности слојева представљају изазов за практичну примену сензора, с обзиром да је опсег већине комерцијалних мерних уређаја ограничен на 100 MΩ. Измерени оптор CeO₂ премашује ову граничну вредност већ при малим концентрацијама O₂ (10 %), и са даљим повећањем концентрације достиже чак 300 MΩ. Слојеви направљени од једнаких масених удела почетних оксида, TiCe3-I и TiCe6-I, имају највеће вредности отпорности међу испитиваним мешаним оксидима.

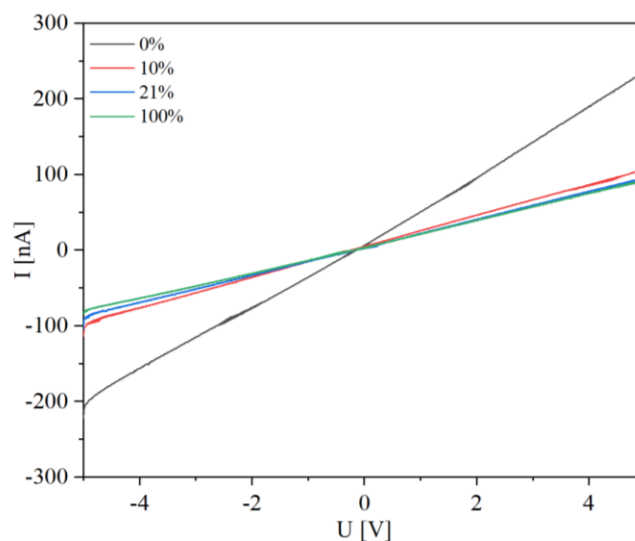
Осетљивости израчунате на основу калибрационе криве приказане су на слици 36. С обзиром да је нагиб криве другачији за различите области концентрација, осетљивост је је одређена као функција концентрације кисеоника. Приметно је драстично опадање осетљивости након 10 % O₂, након чега је њена зависност од концентрације гаса мање изражена и постаје нелинеарна. Слој који је показао највећу осетљивост на присуство кисеоника је TiCe4-I, са масеним односом почетних оксида TiO₂:CeO₂=0.8:0.2, а чији је прекурсор млевен 40 минута. Одмах за њим следи узорак TiCe5-I, припремљен при другачијим параметрима млевења (млевен 100 минута, са односом оксида TiO₂:CeO₂=0.2:0.8). Насупрот томе, најмања осетљивост израчуната је за слој TiCe6-I, са једнаким садржајем TiO₂ и CeO₂. Ово је у складу са резултатима добијеним у студији [85], где је закључено да додатак TiO₂ референтном CeO₂ у количинама до 0,5 масеног удела може довести до побољшања осетљивости, при чему су материјали синтетисани методом преципитације. Нешто бољу осетљивост од TiCe6-I имају узорци TiCe2-I и TiCe3-I, направљени од прекурсора подвргнутих краћем процесу млевења, са 80 % и 50 % CeO₂, редом. На основу наведеног, закључује се да утицај дужине трајања млевења на одзив сензора зависи од састава прашкастог прекурсора. Најмања промена осетљивости са порастом дужине млевења уочава се за узорке са једнаким масеним односом, TiCe3-I и TiCe6-I. Поменути узорци су се уједно показали као најмање осетљиви међу испитиваним, што указује на то да је утицај масених односа

оксида на перформансе сензора значајнији у односу на параметре млевења. Дакле, због ниске осетљивости и високих вредности отпорности (слика 35), узорци са масеним односом $\text{TiO}_2:\text{CeO}_2=0.5:0.5$, независно од времена млевења, нису погодан избор за активни слој сензора кисеоника.



Слика 36. Осетљивост мешаних оксида прве серије на температури од 310 °C.

Пример резултата мерења струјно напонских карактеристика приказан је слици 37. Линеарна струјно-напонска зависност указује на то да се $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојеви понашају као омски отпорници. Међутим, овај резултат је одраз целокупне структуре слоја, те не пружа информације о процесима који се одигравају на молекулском нивоу. Сви узорци показали су исте струјно-напонске карактеристике.



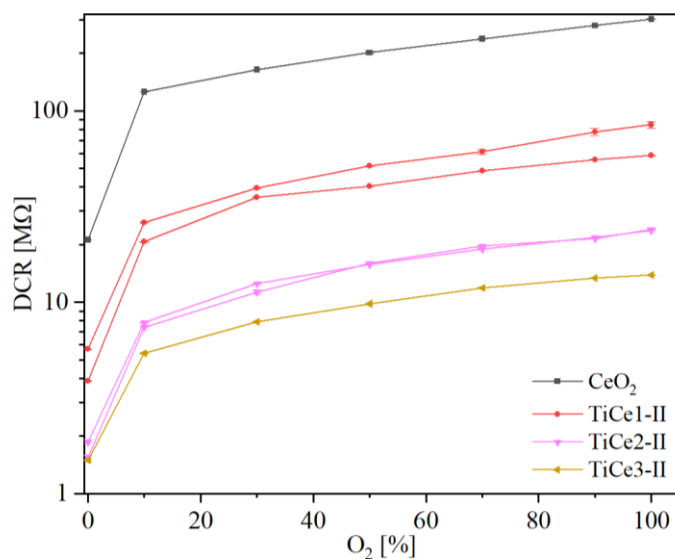
Слика 37. Струјно-напонске карактеристике сензора заснованог на узорку TiCe1-I за различите концентрације кисеоника.

6.8.2 Мерење одзива сензора заснованих на слојевима друге серије

Да би се проценила поновљивост процеса израде сензорског слоја, слојеви истих мешаних оксида нанета су на два супстрата и измерен је њихов одзив. Тачке исте боје на слици 38 припадају ТСО сензорима заснованим на идентичним $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ слојевима друге серије. За сензоре засноване на идентичним TiCe1-II слојевима уочене су незнатне варијације у одзивима. Ова неконзистентност може бити последица случајних грешака унетих током прављења пасте и полидисперзности млевених прахова. Међутим, вредности отпорности при истим концентрацијама O_2 показују тенденцију ка груписању. Одзиви сензора заснованих TiCe2-II слојевима, чији се прекурсор карактерише најужим распоном величине честица (Табела 5), се скоро потпуно подударају.

Варијације параметара као што су притисак гумене шпатуле и количина пасте током мануелног наношења сваког слоја активног материјала могу утицати на поновљивост процеса. Ипак, сваки уређај се пре практичне примене калибрише, чиме се елиминише утицај мањих варијација у морфологији активних слојева на перформансе сензора.

Изглед калибрационе криве за прву и другу серије је врло сличан. Највећа промена отпорности са повећањем концентрације O_2 примећена је у опсегу ниских концентрација кисеоника (10 % O_2), након чега одзив сензора достиже сатурацију. Ово указује на потпуно zasiћење активних површинских места молекулима кисеоника. Отпор сензора заснованих на слојевима друге серије је значајно нижи, за цео опсег концентрације O_2 .

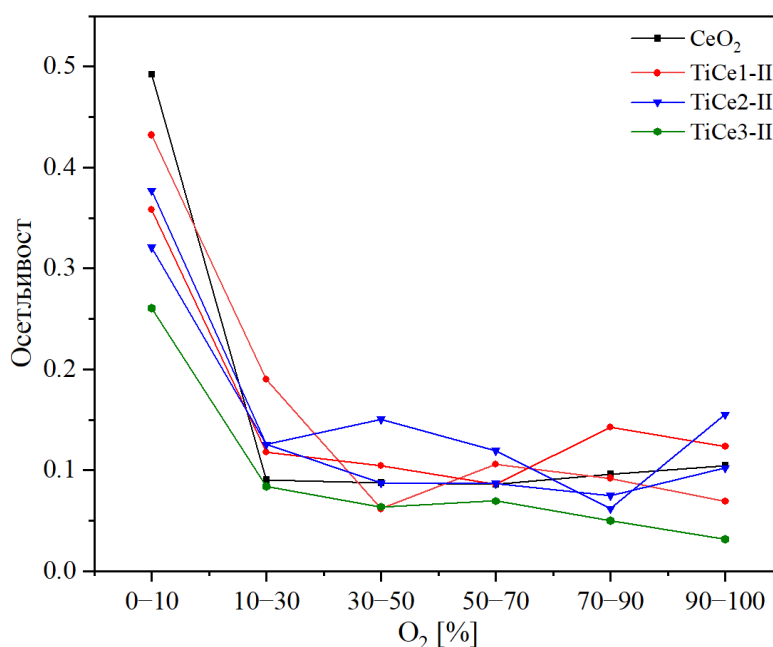


Слика 38. Зависност отпорности једносмерној струји од концентрације O_2 за другу серију узорака на температури од 310 °C.

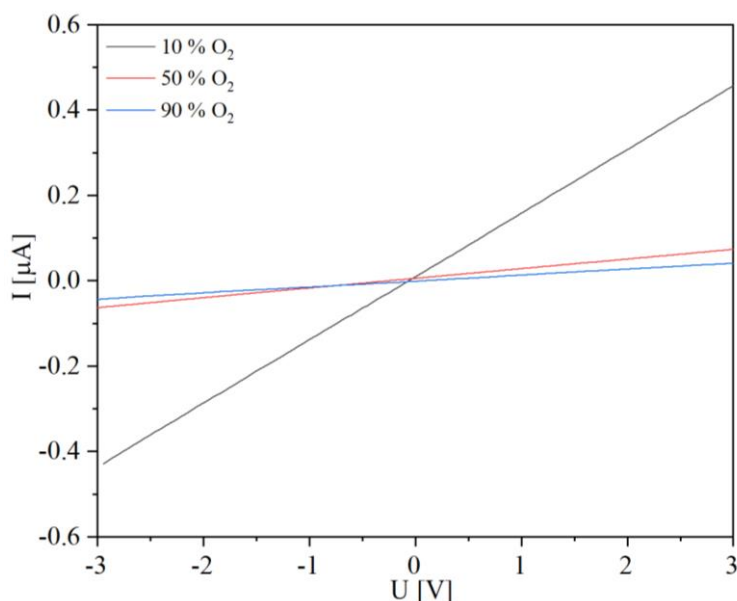
Шта више, отпорност мешаних оксида смањује се са повећањем брзине млевења. Такође, вредности отпорности TiCe2-II и TiCe3-II слојева су јако блиске при истим концентрацијама O_2 , док узорак добијен при најмањој брзини млевења (TiCe1-II) има отпорност већу за око ред величине. Овакве електричне карактеристике нису примећене за прву серију сензора, где су се

одзиви скоро свих узорака налазиле у подручју блиских вредности отпорности. Ово може да се објасни значајно мањим величинама кристалита прекурсора друге серије слојева у односу на референтни CeO_2 и узорке друге серије.

На основу слике 39, јасно је да осетљивост јако зависи од концентрације O_2 , са максимумом у области нижих парцијалних притисака (до 10 %), након чега следи нагли пад. У овој области, најбоља осетљивост пронађена је за чисти CeO_2 , и она је око 0,06 виша у односу на осетљивост слоја TiCe1-II . При вишим концентрацијама O_2 , осетљивост TiCe1-II и TiCe2-II се побољшава и премашује осетљивост CeO_2 , док је TiCe3-II најмање осетљиви слој у целом опсегу концентрација. На слици 40 приказане су струјно-напонске крива слоја TiCe1-II при различитим концентрацијама O_2 . Сви мешани и оба референтна оксида показали су исте карактеристике, са нагибом криве који зависи од парцијалног притиска O_2 .



Слика 39. Осетљивост мешаних оксида друге серије на температури од 310 °C.



Слика 40. Струјно-напонске карактеристике сензора заснованог на узорку TiCe3-II за различите концентрације кисеоника.

6.9 Механизам осетљивости TiO₂-CeO₂ слојева

На основу зависности проводљивости од парцијалног притиска кисеоника описаном једначином 13:

$$A \cdot \exp \cdot \left(-\frac{E_A}{k \cdot T} \right) \cdot p_o^{\frac{1}{N}},$$

закључује се да се активни слој понаша као n-тип полупроводника, при чему су главни носиоци струје електрони настали услед присуства кисеоничних ваканција. Другим речима, резултат хемосорпције кисеоника је смањена проводљивост слојева, па је вредност параметра N којим се описује тип дефеката, негативан.

На основу тумачења резултата карактеризације, јасно је да добијени активни слојеви заправо припадају трећој групи оксида, описаној у поглављу 2.6 као мешавине. За скоро све узорке, нема назнака да су механохемијски третман и синтеровање које је уследило довели до хемијских промена. Изузетак је TiCe3-II, добијен млевењем прекурсора при највишој брзини ротације, код кога је нађена одређена концентрација чврстог раствора.

Радна температура слојева мешаних оксида је нижа у односу на стандардне температуре полупроводничких сензора. Ово представља неку врсту помака у детекцији гаса, у контексту очувања дугорочне стабилности сензора и штедње електричне енергије.

Иако је разумевање механизма рада сензора заснованих на мешаним оксидима још увек далеко од задовољавајућег, добро је познато да хетероконакти у великој мери утичу на осетљивост сензора. Међутим, не може се донети закључак о електронској структури ових интерфејса на основу представљених резултата. Постоје два могућа исхода довођења два различита полупроводника у контакт, а то су формирање споја са исправљачким особинама (слика

9а) и формирање споја са акумулираним стањима тачкастих дефеката (слика 9б). Да би дошло до успостављања хетероконтакта, два материјала морају бити компатибилна у смислу распореда електронских нивоа и параметара кристалне структуре, који морају бити слични. На основу приказаних резултата метода карактеризације, поготову XPS методе, чини се да механохемијски третман не доводи до формирања контакта са исправљачким особинама, макар не при датим условима синтезе. TiO_2 - CeO_2 мешани оксиди се најприближније могу описати као смеша два оксида са контактима између два зрна какви су приказани на слици 9б.

Ипак, иако су струјно-напонска мерења показала омске карактеристике слојева, не може се искључити могућност формирања насумично локализованих хетероконтаката, која су у таквој конфигурацији зрна “невидљива” за поменуту методу. Наиме, установљено је да на улогу спојева са исправљачким својствима има морфологија и уређеност активног материјала. Зрна која су насумично упакована у тродимензионалну структуру сматрају се неуређеном мрежом хомо- и хетероконтактног потенцијала [32]. Н. Јамазоеа и К. Шиманоеа [99] су показали да је вредност отпорности полупроводничке структуре скоро упола мања када се зрна два различита полупроводника насумично помешају, независно од присуства гаса који се детектује, под претпоставком да су све честице исте величине. Таква хаотично уређена структура ће омогућити да струја тече путањом контакта нижег отпора, као што су хомоконтакти, док хетероконтакти неће имати улогу у транспорту електрона. Управо је значајан пад отпорности једносмерној струји у читавом опсегу концентрација кисеоника најзначајнија промена забележена за слојеве мешаних оксида у односу на чисте. Примећено је да отпорност слојева мешаних оксида друге серије не прелази вредност од 90 MΩ при концентрацији кисеоника од 100 %, што их чини проводнијим од узорака прве серије.

Смањење DCR вредности у мешаним оксидима, посебно у оним са високим садржајем CeO_2 , последица је изабране методе синтезе. Млевање два оксида је заправо физичко мешање два различита полупроводника, и као такво не представља одговарајући дизајн активног слоја јер доприноси његовој проводљивости [99]. Домени у којима је дошло до формирања хетеропотенцијала, могу бити изван граница осетљивости коришћених метода карактеризације или могу бити изостављени при мерењу струјно-напонских крива, јер оне представљају електронске карактеристике читавог слоја. Пошто је расподела величине честица млевених прекурсора прилично широка, могућност формирања хетеро-контакта између зрна различитих величина се не може одбацивати. Ипак, њихов допринос се може занемарити, јер немају значајног утицаја на осетљивост TiO_2 - CeO_2 .

6.9.1 Осетљивост активних слојева прве серије: утицај дужине млевења

Према резултатима анализе ситоштампаних TiO_2 - CeO_2 слојева раманском спектроскопијом, CeO_2 кристали окружују TiO_2 домене, инхибирајући фазну трансформацију анатаза-рутил. То имплицира да је унутар конатка између TiO_2 и CeO_2 формирана нека врста интерфејса. Међутим, остаје питање какве је природе та интеракције – да ли је она искључиво физичка или подразумева и формирање чврстог раствора. Дифрактограми TiO_2 - CeO_2 прахова нису указали на постојање новонасталог једињења између TiO_2 и CeO_2 , барем не у детектованој количини, и да су кристалне структуре два домена оксида након млевења. Раманска спектроскопија такође није дала назнаке о формирању нове кристалне структуре, што значи да ни термичка обрада активних слојева није довела до хемијске везе између TiO_2 и CeO_2 . Зато је највероватније да је интеракција која се одиграла на TiO_2 - CeO_2 интерфејсу физичка, без раскидања хемијских веза и настајања нових. Црвени помак CeO_2 траке може бити последица

редукције Ce^{4+} јона и самим тим, формирања кисеоничних ваканција у мешавинама оксида. Није пронађена корелација између побољшања осетљивости мешаних оксида и садржаја рутилне фазе. Узорци TiCe2-I, TiCe3-I и TiCe6-I, чија је осетљивост најнижа међу тестираним узорцима, имају значајно различити фазни састав TiO_2 (табела 12). Узорак који карактерише највећа храпавост површине, TiCe1-I, није показао бољу осетљивост на кисеоник на осталих.

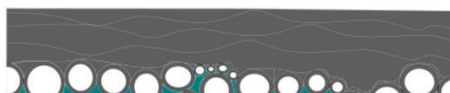
6.9.2 Осетљивост активних слојева друге серије: утицај брзине млевења

Као што је већ речено, повећање броја кисеоничних ваканција утиче на побољшање осетљивост процеса детекције. Међутим, анализа рендгенском фотоелектронском спектроскопијом није показала значајну разлику у релативној количини Ce^{3+} између CeO_2 и мешаних оксида. Благо смањење концентрације ових дефеката нађено је за узорак TiCe3-II (14,9 %). Према овим резултатима, повећање брзине млевења нема приметног утицаја на формирање кисеоничних ваканција али само до одређеног прага (450 rpm), након чега делује као инхибитор.

Присуство TiO_2 такође није имало ефекта на формирање додатних ваканција у TiO_2 - CeO_2 слојевима. На основу деконволуције линија Ce 3d и Ti 2p, закључено је да су кисеоничне ваканције формиране искључиво у CeO_2 доменима. XPS методом није детектовано присуство Ti^{3+} јона, односно присуство кисеоничних ваканција макар на собној температури. Међутим, тестирањем сензора показано је да чист TiO_2 јесте осетљив на присуство кисеоника, иако је његов одзив нелинеаран и непредвидљив. То може да значи да до формирања ваканција долази на вишим температурама. У том случају, разлика у количини дефеката ће се задржати на повишеним температурама и у условима недостатка кисеоника, због значајних разлика у стабилности између два оксида. Друго могуће објашњење је да улогу активних места за везивање кисеоника имају други тачкасти ефекти, као што су интерстицијални Ti^{4+} поменути у одељку 2.5.1.

Ефекти такозваног „тровања“ површине врстама које садрже угљеник могу довести до заузимања активних места и смањења концентрације адсорбованих врста кисеоника. Анализа C 1s спектра омогућава идентификацију угљеничних врста на површини и њихов утицај на процес хемисорпције од кога зависи ефикасност детекције. Две различите угљоводоничне фазе (CH1 и CH2) идентификоване су на површинама TiCe2-II и TiCe3-II. У случају TiCe3-II, обе су делимично оксидоване, док се код TiCe2-II чини да су то само угљеноводоничне структуре на другачијим потенцијалима, без доприноса органских једињења. Две фазе које садрже угљеник су галвански изоловане, што указује на одсуство физичког контакта између њих. У супротном, C1s линије би била благо деформисана, а не потпуно раздвојена на два различита региона. Зато се само једна од ових фаза може сматрати површинским слојем контаминаната у правом смислу те речи. Закључено је да је то она која лежи на истом потенцијалу као и оксиди, CH1. У прилог томе говори и да је она детектована на површини сва три узорка. Све указује на то да је структура CH2 присутна у близини површине узорака, али је од фазе CH1 физички одвојена зрнима металних оксидима. Због свега наведеног, претпоставља се да се CH2 налази у микроструктури материјала испод површинског слоја угљеничних једињења, и близу контакта између два идентична или различита зрна. Унутар узорка, фаза CH2 је потпуно окружена зрнима и границама зрна, за разлику од једињења CH1 која су само са једне стране у додиру са оксидима. Као што је објашњено у одељку 2.4.2, границе зрна, било да је формиран хомо- или хетероинтерфејс, представљају врсту микроструктурног дефекта, чије се електронске особине разликују од околне површине. Оваква структура условљава другачије електронско окружење једињења CH2 у односу на CH1, што може довести до неједнаког наелектрисавања ове две фазе угљоводоника. Услед присуства фазе CH2 у близини хомо- или хетеро- контакта, транспорт електрона између оксида или између оксида и

гаса може бити измењен. Чак и када не заузимају активна места, променом електронске конфигурације у близини контакта, присуство CH_2 може индиректно утицати на адсорпцију кисеоника. Ипак, заједнички потенцијал металних линија сугерише да присуство CH_2 не омета контакт између TiO_2 и CeO_2 . Такође, нема разлика у потенцијалу оксидних фаза између испитиваних мешаних оксида. На слици 41 дат је предлог изгледа површинског дела активних слојева (TiCe2-II и TiCe3-II) за које су нађене две угљоводоничне фазе на различитим потенцијалима.



Слика 41. Илустрација површинске структуре активних слојева TiCe2-II и TiCe3-II . Зрна приказана су истом бојом зато што су њихова наелектрисавања једнака. Сивом и зеленом бојом приказана су једињења CH_1 и CH_2 , редом.

Имајући у виду да фаза CH_2 није детектована у узорку TiCe1-II , претпоставља се да се ови облици угљеничних једињења формирају или адсорбују тек при ротационим брзинама изнад 350 rpm. Овај резултат указује на утицај ротационе брзине на хемијске трансформације и адсорпционе процесе у материјалу, али можда и на значај атмосфере у којој се изводи механохемијски третман. Није пронађена директна веза између величине честица прекурсора (табела 5) и детектованих фаза (CH_1 и CH_2) угљоводоничних једињења.

Иако су органске примесе нађене за све узорке, у спектрима TiCe1-II и TiCe2-II слојева није детектовано присуство “додатних” C-O група на диференцијалном потенцијалу. Оба слоја су показала већу осетљивост од TiCe3-II у целом опсегу концентрација кисеоника и од CeO_2 за концентрације изнад 10 %. За TiCe1-II је такође карактеристично одсуство CH_2 фазе, најмања дебљина слоја угљоводоника и највећа храпавост површине. Његова највећа осетљивост се не може објаснити дебљином прекривајућег слоја, будући да код преостала два узорка није уочена јасна корелација између ова два параметра. Нађено је да је слој који прекрива површину другог узорка, TiCe2-II , најдебљи међу мешаним оксидима друге серије, док су сви мешани оксиди мање подложни контаминацији од чистог CeO_2 . Наиме, додавање TiO_2 слоју CeO_2 довело је до смањења површинске контаминације, тј. дебљине слоја, d . На основу података у табелама 11 и 15, закључује се да се просечна храпавост површине, R_a , мешаних оксида смањује са повећањем дебљине површинског слоја који садржи угљеник CH_1 , d .

Повећање брзине млевења прекурсора праха до 550 rpm изазвало је смањење осетљивости слоја, потенцијално због појаве C-O група у CH_2 фази, смањења храпавости површине, али највероватније због редуковане концентрације кисеоничних ваканција. Још један од фактора може бити формирање чврстог раствора између TiO_2 и CeO_2 у прекурору. Треба узети у обзир и резултате EDS-а, који су показали да површина TiCe3-II садржи највећу количину угљеника међу испитиваним узорцима. Овај податак поткрепљује хипотезу да CH_2 фаза није површински контаминант, већ се налази у подповршинској микроструктури узорка. Због кисеоника присутног у њеној структури, фаза CH_2 може да инхибира везивање кисеоника који продире кроз прекривајући слој и стиже до границе зрна, или који је директно у контакту са површином граница

између зрна. Међутим, утицај CH_2 фазе на смањење осетљивости TiCe3-II слоја се не може потврдити без анализе XPS резултата експеримената спроведених на повишеној температури.

Релативни однос анатазне и рутилне фазе у слојевима мешаних оксида друге серије није имао очекивани утицај на осетљивост. Као и код прве серије узорака, највиша осетљивост добијена је за слој са највећим уделом анатазне фазе (TiCe1-II , табела 13). Међутим, фазни састав узорка сличних вредности осетљивости, TiCe2-II , је знатно другачији у односу на TiCe1-II . То можда говори о томе да структурни и морфолошки параметри имају значајнији утицај на карактеристике сензора од релативног односа анатаза и рутила.

Као што је поменуто, једнаки потенцијали Ti и Ce атома указују на успостављање контакта између TiO_2 и CeO_2 који омогућава електронски транспорт између ове две фазе. На основу података у литератури, очекује се да ће млевење довести до фазне трансформације анатаз-рутил. Међутим, код TiO_2 - CeO_2 мешане оксиде уочен је супротан ефекат: стабилизација анатазне фазе, евидентна у раманским спектрима. Промена фазног састава TiO_2 услед присуства CeO_2 је још једна индикација контакта између два оксида. С обзиром на то да хемијске реакције изазване млевењем и термичке реакције настале приликом синтеровања нису детектоване, претпоставља се да су интеракције на граници између два оксида претежно физичке природе, осим можда у случају TiCe-3 .

Упоредивањем резултата електричних мерења свих узорака, закључује се да су разлике у осетљивости између две серије минималне. Највеће вредности осетљивости код најосетљивијих узорака обе серије су приближна: око 0,6 за прву серију (TiCe3-I) и 0,44 за (TiCe1-II). Дакле, у погледу осетљивости, није уочена значајна разлика у утицају дужине трајања млевења и брзине млевења мешаних оксида.

7. ЗАКЉУЧАК

Процес високоенергетског млевења у планетарном млину представља одрживу, “зелену” методу синтезе, која се одликује смањеном употребом токсичних органских материја и једноставним процесом. Циљ истраживања спроведених у оквиру ове тезе био је испитивање погодности примене овог механохемијског третмана за добијање $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ прекурсора који се користе за израду активног слоја осетљивог на кисеоник. Од млених прекурсора направљена је паста, која је нанешена на подлогу са електродама техником ситоштампе. Овако добијени филмови представљали су активне слојеве.

Тестирано је укупно 9 узорак мешаних оксида добијених при различитим условима млевења у планетарном млину. За узорке мешаних оксида TiCe4-I ($\text{TiO}_2\text{:CeO}_2=0.8\text{:}0.2$, 100 min, 350 rpm), TiCe1-II ($\text{TiO}_2\text{:CeO}_2=0.2\text{:}0.8$, 160 min, 350 rpm) и TiCe2-II ($\text{TiO}_2\text{:CeO}_2=0.2\text{:}0.8$, 160 min, 450 rpm) уочено је благо повећање осетљивости у односу на чист CeO_2 . Варијације у осетљивости слојева мешаних оксида указују на потребу за оптимизацијом времена и брзине млевења, као и састава прекурсора при изради активног слоја. Најзначајнија предност полупроводничких сензора кисеоника заснованих на мешавини TiO_2 и CeO_2 је изразито нижа отпорност једносмерној струји, посебно код узорака са вишком CeO_2 . Ова карактеристика омогућава лакшу интеграцију сензора кисеоника у стандардне електронске уређаје и мерење одзива у реалним условима, што у великој мери проширује њихову применљивост. Тестирани сензори показали су добру функционалност при радним температурама нижим у односу на стандардне полупроводничке сензоре. Смањење радне температуре побољшава дугорочну стабилност одзива сензора и омогућава уштеду електричне енергије, што је од великог значаја за примену уређаја у савременој индустрији, медицини и свакодневном животу.

Кључни фактори који утичу на детекцију гасова су добро познати, али механизам осетљивости мешаних оксида још увек није у потпуности разјашњен. XPS анализа пружила је значајне информације на основу којих је моделована хемијска структура површине слојева, што представља први корак у проучавању интеракција између полупроводника и гаса. Показано је да додаток TiO_2 слоју CeO_2 помаже у смањењу површинске контаминације, тј. смањењу дебљине слоја адентивног угљеника. За узорке добијене при брзинама изнад 350 rpm, детектована је нова фаза која садржи угљеник, CH_2 , на потенцијалу који се разликује од оба оксида и фазе CH_1 . Претпоставља се да је ова фаза физички одвојена од угљеничног, површинског слоја (CH_1) и да се налази близу граница зрна, што потенцијално мења својства транспорта електрона слојева TiCe2-II (450 rpm) и TiCe3-II (550 rpm). Узорак TiCe3-II , третиран при највећој брзини млевења, показао је најнижу осетљивост међу тестираним узорцима друге серије, који су разликовали по брзини процеса млевења. Потенцијални фактори који томе доприносе су делимично оксидована структура CH_2 површинске фазе или смањена концентрација кисеоничних ваканција у поређењу са другим узорцима. Према XPS резултатима, кисеоничне ваканције, примарна активна места за адсорпцију кисеоника, формирају се искључиво унутар CeO_2 домена. Иако присуство TiO_2 побољшава електричну проводљивост, начин на који ови домени учествују у хемисорпцији кисеоника остаје нејасан. Да би се детаљније разумели процеси који управљају механизмом осетљивости, будућа истраживања би требало усмерити на испитивање интеракција које се дешавају на интерфејсу између два оксида. У циљу оптимизације активних слојева, неопходно је детаљније испитати улогу угљоводоничних слојева у хемисорпцији кисеоника, посебно оних који садрже органске нечистоће.

8. Литература

- [1] *Advancing the science of climate change: America's climate choices*, Prepublication copy. Washington, D.C.: National Academies Press, 2010.
- [2] V. Ramanathan and Y. Feng, "Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives," *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 1, pp. 37–50, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.063.
- [3] Y. Sekerci and S. Petrovskii, "Global Warming Can Lead to Depletion of Oxygen by Disrupting Phytoplankton Photosynthesis: A Mathematical Modelling Approach," *Geosciences*, vol. 8, no. 6, p. 201, 2018, doi: 10.3390/geosciences8060201.
- [4] L. Bruhwiler *et al.*, "Observations of greenhouse gases as climate indicators," *Climatic Change*, vol. 165, no. 1–2. 2021, doi: 10.1007/s10584-021-03001-7.
- [5] B. Clarke, F. Otto, R. Stuart-Smith, and L. Harrington, "Extreme weather impacts of climate change: an attribution perspective," *Environ. Res.: Climate*, vol. 1, no. 1, p. 012001, 2022, doi: 10.1088/2752-5295/ac6e7d.
- [6] Q. Zhao *et al.*, "Global climate change and human health: Pathways and possible solutions," *Eco-Environment & Health*, vol. 1, no. 2, pp. 53–62, 2022, doi: 10.1016/j.eehl.2022.04.004.
- [7] P. Williamson and C. Turley, "Ocean acidification in a geoengineering context," *Phil. Trans. R. Soc. A.*, vol. 370, no. 1974, pp. 4317–4342, 2012, doi: 10.1098/rsta.2012.0167.
- [8] J. M. Sylvester *et al.*, "Analysis of food system drivers of deforestation highlights foreign direct investments and urbanization as threats to tropical forests," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, p. 15179, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-65397-3.
- [9] Ipcc, *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*, 1st ed. Cambridge University Press, 2022. doi: 10.1017/9781009157940.
- [10] G. Sgubin *et al.*, "Non-linear loss of suitable wine regions over Europe in response to increasing global warming," *Global Change Biology*, vol. 29, no. 3, pp. 808–826, Feb. 2023, doi: 10.1111/gcb.16493.
- [11] "Drivers of Sustainability in Design," in *Sustainability in Engineering Design*, Elsevier, 2014, pp. 345–371. doi: 10.1016/b978-0-08-099369-0.00008-x.
- [12] S. Manandhar, A. K. Battu, A. Devaraj, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, and C. V. Ramana, "Rapid Response High Temperature Oxygen Sensor Based on Titanium Doped Gallium Oxide," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 178, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41598-019-54136-8.
- [13] G. Velasco and J.-P. Schnell, "Gas sensors and their applications in the automotive industry," *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, no. 10, pp. 973–977, 1983, doi: 10.1088/0022-3735/16/10/006.
- [14] A. A. Abdel-Rahman, "On the emissions from internal-combustion engines:a review," *Int. J. Energy Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 483–513, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-114X(199805)22:6<483::AID-ER377>3.0.CO;2-Z.
- [15] G. Ferrari, G. D'Errico, and A. Onarti, *Internal combustion engines*. Bologna: Societa Editrice Esculapio, 2022.
- [16] J. Riegel, "Exhaust gas sensors for automotive emission control," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 783–800, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00329-6.

- [17] D. Y. Wang and E. Detwiler, "Exhaust oxygen sensor dynamic study," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, no. 1, pp. 200–206, 2006, doi: 10.1016/j.snb.2006.02.004.
- [18] H.-Y. Li, H. Yang, and X. Guo, "Oxygen sensors based on $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ thick film with MgO diffusion barrier for automotive emission control," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 213, pp. 102–110, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.02.079.
- [19] M. Willett, "Oxygen Sensing for Industrial Safety — Evolution and New Approaches," *Sensors*, vol. 14, no. 4, pp. 6084–6103, 2014, doi: 10.3390/s140406084.
- [20] R. Sridhar, J. M. Toguri, and S. Simeonov, "Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting," *Metall Mater Trans B*, vol. 28, no. 2, pp. 191–200, 1997, doi: 10.1007/s11663-997-0084-5.
- [21] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, pp. 206–217, 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
- [22] J.-H. Lee, "Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications," *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 21, pp. 4247–4257, 2003, doi: 10.1023/A:1026366628297.
- [23] S. Halley, K. P. Ramaiyan, L. Tsui, and F. Garzon, "A review of zirconia oxygen, NO_x , and mixed potential gas sensors – History and current trends," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 370, p. 132363, 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.132363.
- [24] Q. Li, W. Zeng, and Y. Li, "Metal oxide gas sensors for detecting NO_2 in industrial exhaust gas: Recent developments," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 359, p. 131579, 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.131579.
- [25] M. V. Nikolic, V. Milovanovic, Z. Z. Vasiljevic, and Z. Stamenkovic, "Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application," *Sensors*, vol. 20, no. 22, p. 6694, 2020, doi: 10.3390/s20226694.
- [26] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [27] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors," *Journal of Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, Dec. 2001, doi: 10.1023/a:1014405811371.
- [28] Vladimir E. Bochenkov and Gleb B. Sergeev, "Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures," in *Metal Oxide Nanostructures and their applications*, vol. 3, American Scientific Publishers, 2010, pp. 31–52.
- [29] J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, and C. Xie, "Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. 6313–6329, 2017, doi: 10.1039/C6CP07799D.
- [30] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, no. 3–4, pp. 111–188, 2004, doi: 10.1080/10408430490888977.
- [31] N. Yamazoe, "Oxide Semiconductor Gas Sensors," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 63–75, 2003, doi: 10.1023/A:1023436725457.
- [32] N. Yamazoe and K. Shimano, "Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, no. 1, pp. 1352–1362, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.09.075.
- [33] P. S. John Bosco Balaguru Rayappan, "Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review.," *ScienceJet*, vol. 4, no. 126, 2015.

- [34] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 5th ed. in Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-13592-7.
- [35] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, no. 3–4, pp. 111–188, 2004, doi: 10.1080/10408430490888977.
- [36] J. Y. W. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 12, pp. 5247–5254, 1975, doi: 10.1063/1.321593.
- [37] U. Kirner *et al.*, "Low and high temperature TiO₂ oxygen sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1–6, pp. 103–107, 1990, doi: 10.1016/0925-4005(90)80181-X.
- [38] Z.-K. Han, L. Zhang, M. Liu, M. V. Ganduglia-Pirovano, and Y. Gao, "The Structure of Oxygen Vacancies in the Near-Surface of Reduced CeO₂ (111) Under Strain," *Front. Chem.*, vol. 7, p. 436, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00436.
- [39] S. Wendt *et al.*, "The Role of Interstitial Sites in the Ti 3d Defect State in the Band Gap of Titania," *Science*, vol. 320, no. 5884, pp. 1755–1759, 2008, doi: 10.1126/science.1159846.
- [40] B. Herschend, M. Baudin, and K. Hermansson, "Oxygen vacancy formation for transient structures on the CeO₂(110) surface at 300 and 750 K," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 23, p. 234706, 2007, doi: 10.1063/1.2721537.
- [41] B. Herschend, M. Baudin, and K. Hermansson, "Electronic structure of the CeO₂(110) surface oxygen vacancy," *Surface Science*, vol. 599, no. 1–3, pp. 173–186, 2005, doi: 10.1016/j.susc.2005.09.045.
- [42] Y. Jiang, J. B. Adams, M. Van Schilfgaarde, R. Sharma, and P. A. Crozier, "Theoretical study of environmental dependence of oxygen vacancy formation in CeO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 14, p. 141917, 2005, doi: 10.1063/1.2084324.
- [43] D. Acharyya, A. Hazra, and P. Bhattacharyya, "A journey towards reliability improvement of TiO₂ based Resistive Random Access Memory: A review," *Microelectronics Reliability*, vol. 54, no. 3, pp. 541–560, 2014, doi: 10.1016/j.microrel.2013.11.013.
- [44] R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, and S. A. Akbar, "Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications," *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 21, pp. 4271–4282, 2003, doi: 10.1023/A:1026370729205.
- [45] S. Kim and J. Maier, "On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 10, p. J73, 2002, doi: 10.1149/1.1507597.
- [46] S. E. Lewis, J. R. DeBoer, J. L. Gole, and P. J. Hesketh, "Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, no. 1, pp. 54–65, 2005, doi: 10.1016/j.snb.2005.01.014.
- [47] A. Rothschild and Y. Komem, "The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 11, pp. 6374–6380, 2004, doi: 10.1063/1.1728314.
- [48] *Metal oxide nanostructures and their applications. Vol. 3: Applications; Pt. 1*, vol. 3. in Nanotechnology book series, no. 25,3, vol. 3. Stevenson Ranch, Calif: American Scientific Publ, 2010.
- [49] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, 2010, doi: 10.3390/s100302088.
- [50] B. Molleman and T. Hiemstra, "Size and shape dependency of the surface energy of metallic nanoparticles: unifying the atomic and thermodynamic approaches," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 31, pp. 20575–20587, 2018, doi: 10.1039/C8CP02346H.

- [51] A. B. Spierings, N. Herres, and G. Levy, "Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 17, no. 3, pp. 195–202, 2011, doi: 10.1108/13552541111124770.
- [52] N. Ramshanker, K. L. Ganapathi, M. S. Bhat, and S. Mohan, "RF Sputtered CeO₂ Thin Films-Based Oxygen Sensors," *IEEE Sensors J.*, vol. 19, no. 22, pp. 10821–10828, 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2931766.
- [53] G. Sakai, N. S. Baik, N. Miura, and N. Yamazoe, "Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, no. 1–2, pp. 116–121, 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00682-7.
- [54] F. Hossein-Babaei and M. Orvatina, "Analysis of thickness dependence of the sensitivity in thin film resistive gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, no. 3, pp. 256–261, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00472-0.
- [55] A. Groß, M. Richter, D. J. Kubinski, J. H. Visser, and R. Moos, "The Effect of the Thickness of the Sensitive Layer on the Performance of the Accumulating NO_x Sensor," *Sensors*, vol. 12, no. 9, pp. 12329–12346, 2012, doi: 10.3390/s120912329.
- [56] F. Haghighat, A. Khodadadi, and Y. Mortazavi, "Temperature-independent ceria- and Pt-doped nano-size TiO₂ oxygen lambda sensor using Pt/SiO₂ catalytic filter," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, no. 1, pp. 47–52, 2008, doi: 10.1016/j.snb.2007.07.068.
- [57] N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, and N. Murayama, "Development of Resistive Oxygen Sensors Based on Cerium Oxide Thick Film," *J Electroceram*, vol. 13, no. 1–3, pp. 703–706, 2004, doi: 10.1007/s10832-004-5179-7.
- [58] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill, "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films," *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 4043, 2014, doi: 10.1038/srep04043.
- [59] I. Popescu, I.-T. Trotsuş, and I.-C. Marcu, "Study by electrical conductivity measurements of semiconductive and redox properties of ceria and phosphated ceria catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 128, pp. 55–63, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.01.037.
- [60] H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric CeO₂ Single Crystals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 2, pp. 209–217, 1979, doi: 10.1149/1.2129007.
- [61] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, and F. Cosandey, "Sensing behavior of TiO₂ thin films exposed to air at low temperatures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 67, no. 3, pp. 282–289, 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00523-2.
- [62] P. T. Moseley, "Materials selection for semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 6, no. 1–3, pp. 149–156, Jan. 1992, doi: 10.1016/0925-4005(92)80047-2.
- [63] J. R. De Lile, A. Bahadoran, S. Zhou, and J. Zhang, "Polaron in TiO₂ from First-Principles: A Review," *Advcd Theory and Sims*, vol. 5, no. 2, p. 2100244, 2022, doi: 10.1002/adts.202100244.
- [64] N. Özer, "Optical properties and electrochromic characterization of sol–gel deposited ceria films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 68, no. 3–4, pp. 391–400, 2001, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00371-8.
- [65] S.-G. Wang, X.-D. Wen, D.-B. Cao, Y.-W. Li, J. Wang, and H. Jiao, "Formation of oxygen vacancies on the TiO₂(110) surfaces," *Surface Science*, vol. 577, no. 1, pp. 69–76, 2005, doi: 10.1016/j.susc.2004.12.017.

- [66] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, “Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges,” *Surface Science Reports*, vol. 62, no. 6, pp. 219–270, 2007, doi: 10.1016/j.surfrep.2007.03.002.
- [67] A. Sarkar and G. G. Khan, “The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 8, pp. 3414–3444, 2019, doi: 10.1039/C8NR09666J.
- [68] A. P. Caricato *et al.*, “Films of brookite TiO₂ nanorods/nanoparticles deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation as NO₂ gas-sensing layers,” *Appl. Phys. A*, vol. 104, no. 3, pp. 963–968, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6462-5.
- [69] A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, “Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 36–73, 2013, doi: 10.3390/catal3010036.
- [70] C. W. M. Castleton, A. L. Lee, J. Kullgren, and K. Hermansson, “Description of polarons in ceria using Density Functional Theory,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 526, p. 012002, 2014, doi: 10.1088/1742-6596/526/1/012002.
- [71] L. Yan and H. Chen, “Migration of Holstein Polarons in Anatase TiO₂,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 11, pp. 4995–5001, 2014, doi: 10.1021/ct500873s.
- [72] J. S. Pelli Cresi *et al.*, “Ultrafast Formation of Small Polarons and the Optical Gap in CeO₂,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 14, pp. 5686–5691, 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c01590.
- [73] A. Azulay, M. Wahabi, Y. Natanzon, Y. Kauffmann, and Y. Amouyal, “Correlation between charge transport and lattice dynamics in La- and Y-doped Ca₂MnO₄ perovskites,” *Acta Materialia*, vol. 259, p. 119293, 2023, doi: 10.1016/j.actamat.2023.119293.
- [74] “THE EFFECTIVE MASS OF THE POLARON,” in *Collected Papers of L.D. Landau*, Elsevier, 1965, pp. 478–483. doi: 10.1016/B978-0-08-010586-4.50072-9.
- [75] A. Yildiz, F. Iacomi, and D. Mardare, “Polaron transport in TiO₂ thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 8, p. 083701, 2010, doi: 10.1063/1.3493742.
- [76] S. Jayashree and M. Ashokkumar, “Switchable Intrinsic Defect Chemistry of Titania for Catalytic Applications,” *Catalysts*, vol. 8, no. 12, p. 601, 2018, doi: 10.3390/catal8120601.
- [77] S. Wang *et al.*, “Titanium-Defected Undoped Anatase TiO₂ with p-Type Conductivity, Room-Temperature Ferromagnetism, and Remarkable Photocatalytic Performance,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 8, pp. 2975–2983, 2015, doi: 10.1021/ja512047k.
- [78] A. Weibel, R. Bouchet, and P. Knauth, “Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO₂),” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 3–4, pp. 229–236, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.11.002.
- [79] T. Zacherle, A. Schrieffer, R. A. De Souza, and M. Martin, “*Ab initio* analysis of the defect structure of ceria,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 13, p. 134104, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.134104.
- [80] S. W. Hoh, G. Jones, and D. J. Willock, “A computational study of the structure of anion vacancy defects in the bulk and on the surfaces of ceria,” *Catalysis Today*, vol. 442, p. 114946, 2024, doi: 10.1016/j.cattod.2024.114946.
- [81] M. Primet and E. Garbowski, “FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF CERIA IN COMBUSTION REACTIONS,” in *Catalytic Science Series*, vol. 2, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2002, pp. 407–429. doi: 10.1142/9781860949654_0013.
- [82] S. Huang, L. Li, O. Van Der Biest, and J. Vleugels, “Influence of the oxygen partial pressure on the reduction of CeO₂ and CeO₂ZrO₂ ceramics,” *Solid State Sciences*, vol. 7, no. 5, pp. 539–544, 2005, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.005.

- [83] G. Zhou *et al.*, “Influence of Mixed Valence on the Formation of Oxygen Vacancy in Cerium Oxides,” *Materials*, vol. 12, no. 24, p. 4041, 2019, doi: 10.3390/ma12244041.
- [84] M. Stoian *et al.*, “Total Oxidation of Methane on Oxide and Mixed Oxide Ceria-Containing Catalysts,” *Catalysts*, vol. 11, no. 4, p. 427, 2021, doi: 10.3390/catal11040427.
- [85] A. Uzunoglu, H. Zhang, S. Andreescu, and L. A. Stanciu, “CeO₂–MO_x (M: Zr, Ti, Cu) mixed metal oxides with enhanced oxygen storage capacity,” *J Mater Sci*, vol. 50, no. 10, pp. 3750–3762, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-8939-7.
- [86] M. Nolan, “Hybrid density functional theory description of oxygen vacancies in the CeO₂ (110) and (100) surfaces,” *Chemical Physics Letters*, vol. 499, no. 1–3, pp. 126–130, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.09.016.
- [87] V. Galstyan *et al.*, “Large surface area biphasic titania for chemical sensing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 209, pp. 1091–1096, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.12.027.
- [88] J. Wuloh, E. S. Agorku, and N. O. Boadi, “Modification of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors Using Conducting Polymer Materials,” *Journal of Sensors*, vol. 2023, no. 1, p. 7427986, 2023, doi: 10.1155/2023/7427986.
- [89] A. Turlybekuly, M. Sarsembina, A. Mentbayeva, Z. Bakenov, and B. Soltabayev, “CuO/TiO₂ heterostructure-based sensors for conductometric NO₂ and N₂O gas detection at room temperature,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 397, p. 134635, 2023, doi: 10.1016/j.snb.2023.134635.
- [90] J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, and W. Huang, “Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂–TiO₂ mixed oxides,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 22, pp. 8952–8961, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.05.013.
- [91] P. Li, X. Chen, Y. Li, and J. W. Schwank, “A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control,” *Catalysis Today*, vol. 327, pp. 90–115, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.059.
- [92] T.-M. Pan and C.-Y. Tan, “Study of structural properties and sensing performance of high performance sol-gel synthesized CeTi_xO_y sensing membranes,” *Electrochimica Acta*, vol. 269, pp. 686–693, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.047.
- [93] J. Zhao, H. Wang, Y. Cai, J. Zhao, Z. Gao, and Y.-Y. Song, “The Challenges and Opportunities for TiO₂ Nanostructures in Gas Sensing,” *ACS Sens.*, vol. 9, no. 4, pp. 1644–1655, 2024, doi: 10.1021/acssensors.4c00137.
- [94] M. E. Contreras-García, M. L. García-Benjume, V. I. Macías-Andrés, E. Barajas-Ledesma, A. Medina-Flores, and M. I. Espitia-Cabrera, “Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 183, pp. 78–85, 2014, doi: 10.1016/j.mseb.2014.01.007.
- [95] J. S. Armijo, “The kinetics and mechanism of solid-state spinel formation? A review and critique,” *Oxid Met*, vol. 1, no. 2, pp. 171–198, 1969, doi: 10.1007/bf00603514.
- [96] T. R. Paudel, A. Zakutayev, S. Lany, M. d’Avezac, and A. Zunger, “Doping Rules and Doping Prototypes in A₂BO₄ Spinel Oxides,” *Adv Funct Materials*, vol. 21, no. 23, pp. 4493–4501, 2011, doi: 10.1002/adfm.201101469.
- [97] K. Zakrzewska, “Mixed oxides as gas sensors,” *Thin Solid Films*, vol. 391, no. 2, pp. 229–238, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)00987-7.
- [98] W. G. Oldham and A. G. Milnes, “n-n Semiconductor heterojunctions,” *Solid-State Electronics*, vol. 6, no. 2, pp. 121–132, 1963, doi: 10.1016/0038-1101(63)90005-4.

- [99] N. Yamazoe and K. Shimanoe, "Proposal of contact potential promoted oxide semiconductor gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, pp. 162–167, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.10.048.
- [100] D. L. Winn, M. J. Hale, T. J. Grassman, A. C. Kummel, R. Droopad, and M. Passlack, "Direct and indirect causes of Fermi level pinning at the SiO₂/GaAs interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 8, p. 084703, 2007, doi: 10.1063/1.2363183.
- [101] L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, and B. Phillips, "High-temperature, condensed-phase equilibria in the system Ti-W-O," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 12, no. 1, pp. 51–56, 1967, doi: 10.1016/0022-5088(67)90069-0.
- [102] E. Comini, M. Ferroni, V. Guidi, G. Faglia, G. Martinelli, and G. Sberveglieri, "Nanostructured mixed oxides compounds for gas sensing applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, no. 1, pp. 26–32, 2002, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00006-0.
- [103] D. Bernsmeier *et al.*, "Oxygen Evolution Catalysts Based on Ir–Ti Mixed Oxides with Templated Mesopore Structure: Impact of Ir on Activity and Conductivity," *ChemSusChem*, vol. 11, no. 14, pp. 2367–2374, 2018, doi: 10.1002/cssc.201800932.
- [104] L. Y. Zhu, X. Q. Wang, Q. Ren, G. H. Zhang, and D. Xu, "Morphology and crystal structure of CeO₂-modified mesoporous ZrO₂ powders prepared by sol–gel method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 1, pp. 445–451, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.061.
- [105] M. Epifani, T. Andreu, S. Abdollahzadeh-Ghom, J. Arbiol, and J. R. Morante, "Synthesis of Ceria–Zirconia Nanocrystals with Improved Microstructural Homogeneity and Oxygen Storage Capacity by Hydrolytic Sol–Gel Process in Coordinating Environment," *Adv Funct Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 2867–2875, 2012, doi: 10.1002/adfm.201200380.
- [106] C. Gionco, E. Giamello, L. Mino, and M. C. Paganini, "The interaction of oxygen with the surface of CeO₂–TiO₂ mixed systems: an example of fully reversible surface-to-molecule electron transfer," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 39, pp. 21438–21445, 2014, doi: 10.1039/C4CP03195D.
- [107] S. Watanabe, X. Ma, and C. Song, "Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂–CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 32, pp. 14249–14257, 2009, doi: 10.1021/jp8110309.
- [108] E. T. Kho, S. Jantarang, Z. Zheng, J. Scott, and R. Amal, "Harnessing the Beneficial Attributes of Ceria and Titania in a Mixed-Oxide Support for Nickel-Catalyzed Photothermal CO₂ Methanation," *Engineering*, vol. 3, no. 3, pp. 393–401, 2017, doi: 10.1016/J.ENG.2017.03.016.
- [109] C.-H. Chen, J. Shieh, H.-Y. Liao, and J.-J. Shyue, "Construction of titania–ceria nanostructured composites with tailored heterojunction for photocurrent enhancement," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 6, pp. 1523–1535, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.019.
- [110] A. Trinchì *et al.*, "Investigation of sol–gel prepared CeO₂–TiO₂ thin films for oxygen gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, no. 1–3, pp. 145–150, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00424-6.
- [111] M. R. Mohammadi and D. J. Fray, "Nanostructured TiO₂–CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol–gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 150, no. 2, pp. 631–640, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.08.029.
- [112] Z. Mei, W. Xidong, W. Fuming, and L. Wenchao, "Oxygen sensitivity of nano-CeO₂ coating TiO₂ materials," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 92, no. 1–2, pp. 167–170, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00259-4.

- [113] J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, and L. Hilaire, “Redox behaviour of ceria–titania mixed oxides,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 203, no. 2, pp. 335–348, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00497-X.
- [114] B. Saruhan, R. Lontio Fomekong, and S. Nahirniak, “Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics,” *Front. Sens.*, vol. 2, p. 657931, 2021, doi: 10.3389/fsens.2021.657931.
- [115] S. Stefa *et al.*, “Effect of the Preparation Method on the Physicochemical Properties and the CO Oxidation Performance of Nanostructured CeO₂/TiO₂ Oxides,” *Processes*, vol. 8, no. 7, p. 847, 2020, doi: 10.3390/pr8070847.
- [116] L. Rožić *et al.*, “Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂-CeO₂ nanopowders,” *Ceramics International*, vol. 45, no. 2, pp. 2361–2367, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.153.
- [117] S. Petrović *et al.*, “Optimization of a nanoparticle ball milling process parameters using the response surface method,” *Advanced Powder Technology*, vol. 29, no. 9, pp. 2129–2139, 2018, doi: 10.1016/j.appt.2018.05.021.
- [118] S. Petrović *et al.*, “Effect of high energy ball milling on the physicochemical properties of TiO₂–CeO₂ mixed oxide and its photocatalytic behavior in the oxidation reaction,” *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 127, no. 1, pp. 175–186, 2019, doi: 10.1007/s11144-019-01564-2.
- [119] C. F. Burmeister and A. Kwade, “Process engineering with planetary ball mills,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, p. 7660, 2013, doi: 10.1039/c3cs35455e.
- [120] M. Leonardi, M. Villacampa, and J. C. Menéndez, “Multicomponent mechanochemical synthesis,” *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 2042–2064, 2018, doi: 10.1039/C7SC05370C.
- [121] A. P. Amrute, J. De Bellis, M. Felderhoff, and F. Schüth, “Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials,” *Chemistry A European J*, vol. 27, no. 23, pp. 6819–6847, 2021, doi: 10.1002/chem.202004583.
- [122] S. L. James *et al.*, “Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 1, pp. 413–447, 2012, doi: 10.1039/C1CS15171A.
- [123] C. C. Piras, S. Fernández-Prieto, and W. M. De Borggraeve, “Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 3, pp. 937–947, 2019, doi: 10.1039/C8NA00238J.
- [124] R. Hogg and H. Cho, “Grinding,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Second., Elsevier, 2001, pp. 3652–3658. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00652-5.
- [125] S. Arulmani, S. Anandan, and M. Ashokkumar, “Introduction to Advanced Nanomaterials,” in *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier, 2018, pp. 1–53. doi: 10.1016/B978-0-12-813731-4.00001-1.
- [126] M. S. El-Eskandarany, “The history and necessity of mechanical alloying,” in *Mechanical Alloying*, Elsevier, 2015, pp. 13–47. doi: 10.1016/B978-1-4557-7752-5.00002-4.
- [127] H. Mio, J. Kano, F. Saito, and K. Kaneko, “Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 332, no. 1–2, pp. 75–80, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01718-X.
- [128] M. Kessler and R. Rinaldi, “Kinetic Energy Dose as a Unified Metric for Comparing Ball Mills in the Mechanocatalytic Depolymerization of Lignocellulose,” *Front. Chem.*, vol. 9, p. 816553, 2022, doi: 10.3389/fchem.2021.816553.
- [129] C. Real and F. J. Gotor, “Effects of the speed ratio on the efficiency of planetary mills,” *Heliyon*, vol. 5, no. 2, p. e01227, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01227.

- [130] P. Le Brun, L. Froyen, and L. Delaey, "The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 161, no. 1, pp. 75–82, 1993, doi: 10.1016/0921-5093(93)90477-V.
- [131] X. Yang, S. Ma, J. Yang, and P. Zhu, "Crushing characteristics of different minerals by cylindrical ball mill in cascading motion state," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 2044, no. 1, p. 012142, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/2044/1/012142.
- [132] Y. Kaya, V. Kobya, A. Mardani, N. Mardani, and H. E. Beytekin, "Effect of Grinding Conditions on Clinker Grinding Efficiency: Ball Size, Mill Rotation Speed, and Feed Rate," *Buildings*, vol. 14, no. 8, p. 2356, 2024, doi: 10.3390/buildings14082356.
- [133] A. S. Kheifets and I. J. Lin, "Energy transformations in a planetary grinding mill Part I. General treatment and model design," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 47, no. 1–2, pp. 1–19, 1996, doi: 10.1016/0301-7516(95)00090-9.
- [134] H. Watanabe, "Critical rotation speed for ball-milling," *Powder Technology*, vol. 104, no. 1, pp. 95–99, 1999, doi: 10.1016/S0032-5910(99)00031-5.
- [135] A. De Pablos-Martín, S. Selle, G. Schusser, and Th. Höche, "High-energy milled, Eu^{3+} -doped fresnoite glass-ceramic powders: Structural characterization and luminescent properties," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 460, pp. 81–89, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.018.
- [136] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [137] H. N. Kim, J. W. Kim, M. S. Kim, B. H. Lee, and J. C. Kim, "Effects of Ball Size on the Grinding Behavior of Talc Using a High-Energy Ball Mill," *Minerals*, vol. 9, no. 11, p. 668, 2019, doi: 10.3390/min9110668.
- [138] B. Rossana, C. Carlo, M. Paola, and Z. Giovanna, "Rocks with Asbestos: Risk Evaluation by Means of an Abrasion Test," *American J. of Environmental Sciences*, vol. 5, no. 4, pp. 500–506, 2009, doi: 10.3844/ajessp.2009.500.506.
- [139] P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, and S. K. Pabi, "A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, no. 1–3, pp. 85–94, 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00289-3.
- [140] S. Dhiman *et al.*, "A framework for effective and clean conversion of machining waste into metal powder feedstock for additive manufacturing," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 4, p. 100151, 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100151.
- [141] L. Wei *et al.*, "Producing Metal Powder from Machining Chips Using Ball Milling Process: A Review," *Materials*, vol. 16, no. 13, p. 4635, 2023, doi: 10.3390/ma16134635.
- [142] D. A. Giannakoudakis, G. Chatel, and J. C. Colmenares, "Mechanochemical Forces as a Synthetic Tool for Zero- and One-Dimensional Titanium Oxide-Based Nano-photocatalysts," *Top Curr Chem (Z)*, vol. 378, no. 1, p. 2, 2020, doi: 10.1007/s41061-019-0262-3.
- [143] B. Szczeńniak, J. Choma, and M. Jaroniec, "Recent advances in mechanochemical synthesis of mesoporous metal oxides," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 8, pp. 2510–2523, 2021, doi: 10.1039/D1MA00073J.
- [144] E. Furlani, E. Aneggi, C. De Leitenburg, and S. Maschio, "High energy ball milling of titania and titania–ceria powder mixtures," *Powder Technology*, vol. 254, pp. 591–596, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.01.075.
- [145] S. Ito *et al.*, "Fabrication of screen-printing pastes from TiO_2 powders for dye-sensitised solar cells," *Progress in Photovoltaics*, vol. 15, no. 7, pp. 603–612, 2007, doi: 10.1002/pip.768.

- [146] Y. Shen, D. Zheng, B. Yang, S. Ni, and S. Zhu, “Synergetic catalysis of ceria and titania for selective reduction of NO,” *Journal of Rare Earths*, vol. 30, no. 5, pp. 431–436, 2012, doi: 10.1016/S1002-0721(12)60067-2.
- [147] J. Stevanovic *et al.*, “Oxygen sensitivity of titania-ceria mixtures treated in a high-energy ball mill: Potential for improved detection.” Mendeley Data, 2024. doi: 10.17632/5WCK88XJ8G.3.
- [148] O. Teodoro, J. Silva, and A. Moutinho, “Multitechnique surface analysis system: apparatus description,” *Vacuum*, vol. 46, no. 8–10, pp. 1205–1209, 1995, doi: 10.1016/0042-207X(95)00142-5.
- [149] T. Eleutério, S. Sério, O. M. N. D. Teodoro, N. Bundaleski, and H. C. Vasconcelos, “XPS and FTIR Studies of DC Reactive Magnetron Sputtered TiO₂ Thin Films on Natural Based-Cellulose Fibers,” *Coatings*, vol. 10, no. 3, p. 287, 2020, doi: 10.3390/coatings10030287.
- [150] P. Van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. Hoboken, N.J: Wiley, 2012.
- [151] J. J. Yeh and I. Lindau, “Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 32, no. 1, pp. 1–155, 1985, doi: 10.1016/0092-640x(85)90016-6.
- [152] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range,” *Surface & Interface Analysis*, vol. 21, no. 3, pp. 165–176, 1994, doi: 10.1002/sia.740210302.
- [153] M. P. Seah and I. S. Gilmore, “Quantitative AES. VIII: analysis of auger electron intensities from elemental data in a digital auger database,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, no. 12, pp. 908–929, 1998, doi: 10.1002/(sici)1096-9918(199811)26:12<908::aid-sia438>3.0.co;2-h.
- [154] C. J. Powell and A. Jablonski, *NIST Electron Effective-Absorption-Length Database-Version 1.3*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2011.
- [155] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, “Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis,” *Surface & Interface Analysis*, vol. 3, no. 5, pp. 211–225, 1981, doi: 10.1002/sia.740030506.
- [156] F. Mebtouche, S. Elhak Abaidia, B. Messaid, Y. Lamri, and N. Nehaoua, “A comparative study of Fm-3m TiO₂, ZrO₂, HfO₂, and CeO₂ via atomistic modelling,” *KM*, vol. 63, no. 2. 2025, doi: 10.31577/km.2025.2.107.
- [157] M. G. Rinaudo, A. M. Beltrán, M. A. Fernández, L. E. Cadús, and M. R. Morales, “Tailoring materials by high-energy ball milling: TiO₂ mixtures for catalyst support application,” *Materials Today Chemistry*, vol. 17, p. 100340, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100340.
- [158] A. K. Nath, C. Jiten, and K. C. Singh, “Influence of ball milling parameters on the particle size of barium titanate nanocrystalline powders,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 1, pp. 430–434, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2009.08.299.
- [159] A. Torres-Romero, M. Cajero-Juárez, R. E. Nuñez-Anita, and M. E. Contreras-García, “Ceria-Doped Titania Nanoparticles as Drug Delivery System,” *J nanosci nanotechnol*, vol. 20, no. 7, pp. 3971–3980, 2020, doi: 10.1166/jnn.2020.17206.
- [160] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, and N. Rameshbabu, “X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 20, pp. 4256–4261, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.07.020.
- [161] D. R. Askeland, “Strain Hardening and Annealing,” in *The Science and Engineering of Materials*, Boston, MA: Springer US, 1996, pp. 188–215. doi: 10.1007/978-1-4899-2895-5_7.

- [162] P. Bindu and S. Thomas, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *J Theor Appl Phys*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0141-9.
- [163] X. Yao *et al.*, "Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over CeO₂ supported on TiO₂: Comparison of anatase, brookite, and rutile," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 208, pp. 82–93, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.060.
- [164] J. N. Stevanović *et al.*, "Mechanochemical Synthesis of TiO₂-CeO₂ Mixed Oxides Utilized as a Screen-Printed Sensing Material for Oxygen Sensor," *Sensors*, vol. 23, no. 3, p. 1313, 2023, doi: 10.3390/s23031313.
- [165] G. B. Vieira, H. J. José, M. Peterson, V. Z. Baldissarelli, P. Alvarez, and R. De Fátima Peralta Muniz Moreira, "CeO₂/TiO₂ nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 353, pp. 325–336, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.11.045.
- [166] B. M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loridant, and J.-C. Volta, "Structural Characterization of CeO₂ -TiO₂ and V₂O₅ /CeO₂ -TiO₂ Catalysts by Raman and XPS Techniques," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 22, pp. 5162–5167, 2003, doi: 10.1021/jp0344601.
- [167] F. Cheng *et al.*, "Ti⁴⁺-incorporated fluorite-structured high-entropy oxide (Ce,Hf,Y,Pr,Gd)O₂- δ : Optimizing preparation and CMAS corrosion behavior," *J Adv Ceram*, vol. 11, no. 11, pp. 1801–1814, 2022, doi: 10.1007/s40145-022-0649-4.
- [168] R. K. Rajamani, P. Songfack, and B. K. Mishra, "Impact energy spectra of tumbling mills," *Powder Technology*, vol. 108, no. 2–3, pp. 116–121, 2000, doi: 10.1016/S0032-5910(99)00208-9.
- [169] K. Deka, N. Nath, B. K. Saikia, and P. Deb, "Kinetic analysis of ceria nanoparticle catalysed efficient biomass pyrolysis for obtaining high-quality bio-oil," *J Therm Anal Calorim*, vol. 130, no. 3, pp. 1875–1883, 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6476-0.
- [170] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman, "Roughness parameters," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, no. 1, pp. 133–145, 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2.
- [171] P. P. Nampi, S. Kume, Y. Hotta, and K. Watari, "Effect of surface roughness on grain growth and sintering of alumina," *Bull Mater Sci*, vol. 34, no. 4, pp. 799–804, 2011, doi: 10.1007/s12034-011-0197-y.
- [172] M. Nicol and M. Y. Fong, "Raman Spectrum and Polymorphism of Titanium Dioxide at High Pressures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 7, pp. 3167–3170, 1971, doi: 10.1063/1.1675305.
- [173] K. Siuzdak, M. Sawczak, M. Klein, G. Nowaczyk, S. Jurga, and A. Cenian, "Preparation of platinum modified titanium dioxide nanoparticles with the use of laser ablation in water," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 29, pp. 15199–15206, 2014, doi: 10.1039/C4CP01923G.
- [174] M. S. P. Francisco and V. R. Mastelaro, "Inhibition of the Anatase–Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO–TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 2514–2518, 2002, doi: 10.1021/cm011520b.
- [175] R. Fiorenza, M. Bellardita, L. D'Urso, G. Compagnini, L. Palmisano, and S. Scirè, "Au/TiO₂-CeO₂ Catalysts for Photocatalytic Water Splitting and VOC_s Oxidation Reactions," *Catalysts*, vol. 6, no. 8, p. 121, 2016, doi: 10.3390/catal6080121.
- [176] A. Gajović, M. Stubičar, M. Ivanda, and K. Furić, "Raman spectroscopy of ball-milled TiO₂," *Journal of Molecular Structure*, vol. 563–564, pp. 315–320, 2001, doi: 10.1016/S0022-2860(00)00790-0.

- [177] S. Begin-Colin, T. Girot, A. Mocellin, and G. Le Caër, “Kinetics of formation of nanocrystalline TiO_2 II by high energy ball-milling of anatase TiO_2 ,” *Nanostructured Materials*, vol. 12, no. 1–4, pp. 195–198, 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00097-5.
- [178] I. Ellouzi and H. A. Oualid, “Efficient and Eco-Friendly Mechanical Milling Preparation of Anatase/Rutile TiO_2 -Glucose Composite with Energy Gap Enhancement,” in *IOCN 2018*, MDPI, 2018, p. 3. doi: 10.3390/IOCN_2018-1-05497.
- [179] L. Takacs and J. S. McHenry, “Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills,” *J Mater Sci*, vol. 41, no. 16, pp. 5246–5249, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0312-4.
- [180] T. López, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, and A. Buljan, “Porosity, structural and fractal study of sol–gel TiO_2 – CeO_2 mixed oxides,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 6, pp. 1873–1885, 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.01.013.
- [181] J. H. Carter *et al.*, “Enhanced Activity and Stability of Gold/Ceria-Titania for the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction,” *Front. Chem.*, vol. 7, p. 443, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00443.
- [182] W. Ma, Z. Lu, and M. Zhang, “Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 66, no. 6, pp. 621–627, 1998, doi: 10.1007/s003390050723.
- [183] M. Rezaee, S. M. Mousavi Khoie, and K. H. Liu, “The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO_2 : An XRD and Raman spectroscopy investigation,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 16, p. 5055, 2011, doi: 10.1039/c1ce05185g.
- [184] T. Stamenković, N. Bundaleski, T. Barudžija, I. Validžić, and V. Lojpur, “XPS study of iodine and tin doped Sb_2S_3 nanostructures affected by non-uniform charging,” *Applied Surface Science*, vol. 567, p. 150822, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150822.
- [185] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. St. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [186] P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton, “Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no. 17, p. 1686, 1976, doi: 10.1039/dt9760001686.
- [187] M. B. Gawande *et al.*, “Magnetically recyclable magnetite–ceria (Nanocat-Fe-Ce) nanocatalyst – applications in multicomponent reactions under benign conditions,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 1226, 2013, doi: 10.1039/c3gc40375k.
- [188] P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton, “Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no. 17, p. 1686, 1976, doi: 10.1039/dt9760001686.
- [189] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. St. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

БИОГРАФИЈА

Јелена (Небојша) Стевановић рођена је 20.02.1994. у Пожаревцу. Основне студије Факултета за физичку хемију уписала је 2013. године и завршила 2017., одбраном дипломског рада под називом „Калибрација спектрометра за оптичку емисиону спектроскопију у УВ области“. Исте године уписала је мастер академске студије и завршила их 2018., након одбране мастер рада под називом „Евалуација ефикасности биосорпције бакра и кадмијума из отпадних вода методом спектроскопије ласерски индуковане плазме“. Докторске студије факултета за физичку хемију уписала је 2018. године и 2020. године је положила све испите предвиђене наставним планом докторских студија на Факултету.

Од 2018. године запослена је на Институту за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, у Центру за микроелектронске технологије. Ангажована је у истраживањима која се реализују по уговору о институционалном финансирању број 451-03-136/2025-03/200026 са Министарством просвете, науке и технолошког развоја. На пројекту PlasmaHarvest у оквиру програма ПРИЗМА, Фонда за науку Републике Србије ангажована је од 2023. године.

Радови у међународним часописима проистекли из дисертације:

1 Радови објављени у међународним часописима категорије M21:

1. J. N. Stevanovic, S. Petrovic, N. B. Tadic, K. Cvetanovic, A. G. Silva, D. Vasiljevic Radovic, M. Sarajlic, “Mechanochemical synthesis of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ mixed oxides utilized as a screen-printed sensing material for oxygen sensor”, *Sensors* 23 (2023) 1313. <https://doi.org/10.3390/s23031313>

2 Радови објављени у међународним часописима категорије M22:

1. J. N. Stevanovic, A. G. Silva, N. Bundaleski, D. Vasiljevic Radovic, M. Sarajlic, O.M.N.D. Teodoro, S. Petrovic, “Insight into the Oxygen-Sensing Mechanisms of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ Mixed Oxides Treated in a High-Energy Ball Mill: An XPS Analysis”, *Inorganics* 13 (2025), 149. <https://doi.org/10.3390/inorganics13050159>

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Јелена Н. Стевановић

Број индекса: 2018/0314

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Механохемијска синтеза и карактеризација композита титан(IV)-оксида и церијум(IV)-

оксида за израду сензора кисеоника

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Јелена Н. Стевановић

Број индекса: 2018/0314

Студијски програм: Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада: Механохемијска синтеза и карактеризација композита титан(IV)-оксида и
церијум(IV)-оксида за израду сензора кисеоника

Ментор: др Биљана Шљукић Паунковић, ванредни професор
др Милија Сарајлић, научни саветник

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истовестна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Механохемијска синтеза и карактеризација композита титан(IV)-оксида и церијум(IV)-

оксида за израду сензора кисеоника

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.