

ЛАБОРАТОРНАЯ  
ТЕХНИКА

УДК 543.27+539.189.2

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ИМПРЕГНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ  
НА ИХ ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И АННИГИЛЯЦИЮ ПОЗИТРОНОВ**

© 2024 г. В. П. Шантарович<sup>а</sup>, В. Г. Бекешев<sup>а</sup>, И. Б. Кевдина<sup>а</sup>,  
М. И. Иким<sup>а,\*</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук

Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, 4, корп.1

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

\*e-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 03.06.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Методом импрегнирования наночастиц оксида индия солью нитрата никеля синтезированы композиты NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследованы их фазовый состав и микроструктура, а также проводимость в широком интервале температур. Введение оксида никеля в композит приводит к увеличению его сопротивления. В полученных композитах изучены распределения по времени аннигиляционного излучения позитронов. Результаты согласуются с данными исследований свободного объема в образцах методом низкотемпературной сорбции азота. Продемонстрирована возможность наблюдения точечных заряженных дефектов или их кластеров в металлоксидных композитах позитронным методом. Наблюдается корреляция изменения сопротивления импрегнированных образцов оксида индия и интенсивности позитронной компоненты, связанной с аннигиляцией в точечных заряженных дефектах.

~~Ключевые слова: оксид индия, оксид никеля, метод импрегнирования, аннигиляция позитронов, низкотемпературная сорбция, пористость, вакансии.~~

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов являются распространенным материалом для создания кондуктометрических сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и селективностью при детектировании различных химических соединений [1, 2]. Отклик таких сенсоров основан на сорбции анализируемого газа на поверхности металлоксидных наночастиц и

последующем химическом взаимодействии газа с находящимися на поверхности активными центрами. Такое взаимодействие приводит к изменению проводимости металлоксидного слоя, что и позволяет количественно определять содержание анализируемого газа в атмосфере.

Среди индивидуальных металлоксидов, используемых в качестве одного из компонентов чувствительного слоя, например, таких как  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , последний имеет наибольшую концентрацию электронов в зоне проводимости. Добавление к  $\text{In}_2\text{O}_3$  различных металлоксидов как каталитически активных [3], так и с дырочной проводимостью [4] приводит к улучшению сенсорных характеристик, что во многом обусловлено морфологией образцов. Поэтому представляет интерес изучение связи электрических свойств с морфологией и микроструктурой сенсорных материалов. Для этой цели весьма полезными представляются методы аннигиляции позитронов [5–10] и низкотемпературной сорбции газов [11–15], с помощью которых могут быть получены такие характеристики нанокomпозитов, как удельная поверхность, микропористость, присутствие точечных заряженных дефектов.

Следует отметить, что в полупроводниковых оксидах аннигиляции позитронов может предшествовать захват позитрона отрицательно заряженной вакансией или вакансионным комплексом [7, 8]. Причем время жизни позитрона в вакансионном комплексе может достигать 0.5–0.6 нс и значительно превышать время жизни в моновакансии. Именно такая компонента заметной интенсивности наблюдалась в наших спектрах.

В данной работе будут представлены результаты применения методик аннигиляции позитронов и низкотемпературной сорбции газов для импрегнированных композитов на основе оксида индия, содержащих оксид никеля от 1 до 3 вес.%. Позитронные исследования оксидов металлов предпринимались и раньше, например, в работе [16]. Однако в этой работе нет исследований оксида индия, и авторы ограничились рассмотрением только характеристик ортопозитрония, а не свободных позитронов. Последнее ограничение было связано, видимо, с недостаточной разрешающей способностью спектрометра с минимальной шириной пика мгновенных совпадений на полувысоте  $\text{FWHM} = 0.68$  нс. В последнее время появились работы с учетом аннигиляции позитронов и без образования позитрония [9, 10]. При этом использовались спектрометры с такой же, как в данной работе, улучшенной разрешающей способностью ( $\text{FWHM} < 0.3$  нс).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза импрегнированных композитов NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были использованы коммерческий нанопорошок оксида индия (марка AnalaR, 99.5%, BDH/Merck Ltd., Lutterworth, Leicestershire, UK) и соль нитрата никеля Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки “ХЧ” (ГОСТ 5106-77). Метод импрегнирования заключается в том, что нанопорошок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> помещается в водный раствор соли Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и выдерживается в течение длительного времени, что приводит к полному смачиванию поверхности твердого оксида раствором соли. При этом молекулы соли не только адсорбируются на поверхности оксида индия, но и диффундируют в приповерхностные слои этого порошка.

После удаления воды и соответствующей термической обработки образуется нанокompозит. Подробная процедура синтеза описана в работе [17]. Далее синтезированные порошки в виде водной суспензии наносились на специальный чип, оснащенный платиновым нагревателем и контактами для регистрации сопротивления.

Для изучения фазового состава и параметров кристаллической решетки синтезированных композитов использовался метод рентгеновской дифракции (XRD) с применением рентгеновского дифрактометра Rigaku Smartlab SE ( $K_{\alpha}$ -излучение Cu с длиной волны 1.5406 Å). Морфология частиц в композитах и распределение ионов металлов между компонентами композита определялись методами TEM и EDX на приборе JEOL JCM-6000PLUS, снабженном системой энергодисперсионного анализа.

Сорбционные измерения проводились на анализаторе сорбции газов NOVA 1200e компании Quantachrome Instruments (США). В качестве адсорбата использовался газообразный азот высокой степени очистки. Перед измерениями проводилась дегазация образцов в вакууме при температуре 250 °С в течение трех часов. Удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  определялась по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [12, 13] в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.30$  ( $P_0$  – давление насыщенных паров адсорбата при температуре эксперимента). При температуре жидкого азота (77 К)  $P_0$  принимается равным атмосферному давлению плюс 10 мм.рт.ст.

Позитронные исследования по методике PALS проводились на спектрометре “Positron Annihilation Lifetime Spectrometer” фирмы ORTEC, USA, FWHM = 0.3 нс, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Измерения осуществлялись следующим образом: позитроны попадали в исследуемое вещество из радиоактивного источника <sup>44</sup>Ti 1 (рис. 1а) активностью примерно 0.7 МБк. Одновременно с появлением позитрона излучается “стартовый” ядерный гамма-квант  $\gamma_1 = 1.3$  МэВ, регистрируемый датчиком 3 на рис. 1а. Это

фиксирует начало отсчета времени жизни позитрона (событие “старт”). В момент аннигиляции позитрона на одном из электронов исследуемого вещества испускаются два кванта по 0.5 мэВ и фиксация одного из этих квантов ( $\gamma_2$ ) вторым датчиком 4, что отмечает гибель позитрона (событие “стоп”). Многоканальный амплитудный анализатор 6 с преобразователем времени в амплитуду 5,  $\Delta t \rightarrow \Delta V$ , накапливает статистику задержанных генетически связанных событий “старт-стоп”, сортируя каждый случай по временному сдвигу события “стоп” относительно события “старт”. В результате в анализаторе 6 складывается показанная на рис. 1б многоэкспоненциальная картина задержанных совпадений с общим пиком, соответствующим начальному моменту времени и уширенным из-за конечной разрешающей способности прибора, – так называемое временное распределение аннигиляционного излучения [6–8] (см. также формулы (1), (2) ниже). Цена одного канала составляла сотые доли наносекунды. Достоверный результат распределения должен содержать не менее  $10^6$  событий аннигиляции. При указанной активности позитронного источника такой эксперимент обычно длился не менее 10 часов. Измерения проводились в отсутствие атмосферного кислорода, который мог влиять на аннигиляционные характеристики позитрония.

**Рис. 1.** Измерения времени жизни позитронов...

Времена жизни  $\tau_j$  и интенсивности  $I_j$  компонент распределения определялись машинной обработкой суммарного распределения аннигиляционного излучения с помощью специальной компьютерной программы [18, 19]. В общем случае можно выделить несколько времен жизни  $\tau_j$ . Первая группа времен отвечает всем процессам, кроме аннигиляции долгоживущего ортопозитрония. К таким процессам относятся аннигиляция синглетного, короткоживущего ( $\tau_S = 125$  пс) позитрония, интенсивность этой компоненты в нашем случае пренебрежимо мала, свободная аннигиляция позитронов со временем жизни  $\tau_1$  и гибель позитронов, захваченных дефектами, – компонента  $\tau_2$ . Величины  $\tau_1$  и  $\tau_2$  всегда меньше одной наносекунды.

Вторая группа времен жизни относится к аннигиляции связанной долгоживущей пары ( $e^+e^-$ ) в триплетном состоянии – так называемый ортопозитроний  ${}^3\text{Ps}$ , который локализуется в поре. В этом случае время жизни  ${}^3\text{Ps}$  зависит от размеров поры. Это так называемая *pick-off*-аннигиляция атома ортопозитрония в нанопорах [5, 8–10], которая характеризуется временем жизни  $\tau_3$ . Возможно даже использование двух времен,  $\tau_3$  и  $\tau_4$ , при соответствующем распределении пор по размерам.

Для пор, представленных в виде сферически-симметричных потенциальных ям, установлена полуэмпирическая количественная связь между временем жизни позитрония, измеренным в наносекундах, и радиусом поры [18, 19]:

$$\tau[\text{нс}] = 0.5 \{ 1 - R/(R+\Delta R) + \sin[2\pi R/(R+\Delta R)] \}^{-1}. \quad (1)$$

Здесь  $R$  – радиус пор. Параметр  $\Delta R = 0.166$  нм определен в калибровочных экспериментах на образцах с заранее известным размером элементарных свободных объемов и обозначает глубину проникновения волновой функции позитрония в “стенку” потенциальной ямы – поры.

Наблюдаемое распределение событий аннигиляции по времени  $t$  обычно является суперпозицией нескольких распределений с различными временами жизни, нумеруемыми в порядке увеличения, и может быть представлено в виде [19]

$$N(t) = A \int_0^{\infty} dt' F(t, t') \sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j}{\tau_j} \right) \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_j}\right). \quad (2)$$

Формула (2) – это математическая свертка многоэкспоненциального распределения событий аннигиляции с функцией разрешения установки  $F(t, t')$ . Зависимость  $F(t, t')$  от  $t'$  относится к описанию функции разрешения спектрометра по времени;  $n$  – число компонент в спектре,  $\tau_j$  – время жизни позитронов в веществе,  $I_j$  – доля позитронов с соответствующим временем жизни,  $A$  – нормировочная константа.

Ширина приборной функции (FWHM) для большинства современных установок лежит в диапазоне 0.2–0.5 нс. Обработка спектров – определение числа компонент  $n$  в спектре (времен жизни  $\tau_j$  и вкладов  $I_j$  этих времен) – осуществляется с помощью программ RATFIT [19], CONTIN или MELT, которые позволяют определять времена жизни позитронов в веществе в диапазоне от 0.1 до нескольких десятков наносекунд. В большинстве оксидов присутствуют небольшие по интенсивности ортопозитрониевые компоненты, т.е. нанопоры, размер которых можно оценить по формуле (1).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Методом XRD показано, что в композитах, содержащих до 3 вес.% оксида никеля, индексируются только пики от кубического биксибиита  $\text{In}_2\text{O}_3$  с преимущественной ориентацией (222) (рис. 2). Пики от соединений Ni не наблюдаются, что связано с формированием рентгеноаморфной фазы оксида никеля или частичным растворением ионов никеля в решетке оксида индия. В таких композитах наблюдается небольшое смещение

дифракционного угла по рефлексу (222), что может быть связано с внедрением ионов никеля в решетку оксида индия из-за разницы в радиусах ионов  $\text{In}^{3+}$  (0.81 Å) и  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å).

**Рис. 2.** XRD-спектры композитов  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$ , синтезированных методом импрегнирования, с различным содержанием оксида никеля

Размер частиц, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, в исследуемых композитах практически не зависит от содержания оксида никеля и составляет около 60 нм. Согласно результатам ТЕМ и энергодисперсионного картирования элементов In, O и Ni в композитах  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$ , на поверхности оксида индия после процедуры импрегнирования образуются сферические частицы оксида никеля размером до 20 нм (рис. 3). При этом по данным EDX некоторое количество никеля распределено в поверхностном слое частиц оксида индия.

**Рис. 3.** ТЕМ-изображение и энергодисперсионное картирование элементов In, O и Ni (на вставке) композита, содержащего 3% NiO

Характерные изотермы адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К в импрегнированных нанокompозитах  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 4. Изотермы можно отнести ко II типу по классификации IUPAC [14, 15], характерному для непористых или макропористых образцов. Они практически идентичны для всех образцов, есть лишь небольшие различия в области относительных давлений, близких к единице, где происходит заполнение макропор.

**Рис. 4.** Изотермы адсорбции (сплошные символы) и десорбции (незаполненные символы) азота при температуре 77 К в импрегнированных образцах  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$

Величина удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  импрегнированных композитов практически не зависит от содержания оксида никеля и находится в области 5.1–5.6 м<sup>2</sup>/г. Такой вид изотерм и сравнительно небольшая величина удельной поверхности свидетельствуют об отсутствии в исследованных образцах как микропор, так и мезопористой структуры. Для сравнения изотермы адсорбции в микропористом полимерном образце PIM-1 [20], представленные, например, в публикации [21], демонстрируют интенсивное поглощение адсорбата в области малых относительных давлений, что характерно для микропористых образцов и связано с адсорбцией в микропорах. Удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  для таких образцов очень высокая и достигает 850 м<sup>2</sup>/г [20].

Результаты позитронных измерений для композитов  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$  представлены в табл. 1, где приводятся характеристики компонент аннигиляционного излучения: времена жизни  $\tau_j$ , интенсивности  $I_j$  этих компонент и радиусы пор, соответствующих третьей, позитрониевой компоненте ( $R_3$ ). В исследованных образцах главным образом присутствуют

позитроны первой группы, не образовавшие ортопозитроний  ${}^4\text{Ps}$  и аннигилирующие либо свободно (компонента  $\tau_1, I_1$ ), либо после захвата дефектами ( $\tau_2, I_2$ ). Ортопозитрониевая компонента ( $\tau_3, I_3$ ) имеет малую интенсивность ( $I_3$ ), что соответствует сорбционным данным об отсутствии микропор.

**Таблица 1.** Времена жизни и интенсивности аннигиляции позитронов в наноструктурированных  $\text{In}_2\text{O}_3$  и импрегнированных композитах  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$  в атмосфере азота

Параметры	Образец			
	$\text{In}_2\text{O}_3$ , воздух	$\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{N}_2$	1%NiO– 99% $\text{In}_2\text{O}_3$	3%NiO– 97% $\text{In}_2\text{O}_3$
$\tau_1$ , нс	0.347±0.008	0.359±0.013	0.368±0.007	0.368±0.007
$I_1$ , %	84.10±5.26	84.80±9.93	92.68±2.67	92.71±3.05
$\tau_2$ , нс	0.586±0.04	0.558±0.070	0.690	0.687±0.081
$I_2$ , %	15.60±5.25	14.91±9.92	6.66±4.24	6.93±3.04
$\tau_3$ , нс	8.56±1.40	7.50±1.60	1.27±0.97	9.67±1.92
$I_3$ , %	0.30±0.02	0.29±0.03	0.65±1.62	0.36±0.03
$R_3$ , Å	6	4	–	6.5

Модель описания распределения не всегда дает однозначный результат, и окончательный выбор определяется достигнутой точностью подгонки. Кроме того, созданы математические программы, позволяющие генерировать спектры с выбранными при обработке параметрами и таким образом проверять точность описания [22].

Из табл. 1 следует, что наблюдаемое время жизни  $\tau_1 = 350$  пс заметно превышает время, характерное для свободной аннигиляции позитронов в окислах металлов ( $\approx 200$  пс [6–10]), что можно объяснить частичным вкладом в эту компоненту процесса аннигиляции на моновакансиях индия. Однако в условиях данного эксперимента с  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$  нам не удалось надежно разложить компоненту  $\tau_1, I_1$  на две составляющие. Кроме того, время жизни  $\tau_2 \approx 600$  пс превышает продолжительность жизни позитронов в моновакансиях металлов. Поэтому рассматривалась и обрабатывалась картина захвата (и аннигиляции) позитронов вакансионными комплексами в наночастицах индия (компонента  $\tau_2, I_2$ ) на фоне свободной аннигиляции нелокализованных позитронов – компонента  $\tau_1, I_1$ .

Согласно этой картине, свободная аннигиляция со временем  $\tau_1$  в бездефектной матрице кристаллитов составляет основную долю (84–93%) процесса (табл. 1). Что касается вероятности аннигиляции позитронов в связанном состоянии, в дефекте, то она составляет  $I_2$

$\approx 15\%$ . Вообще говоря, импрегнирование может приводить к экранировке этих отрицательно заряженных центров катионами  $Ni^{+}$  и, таким образом, частичному подавлению канала аннигиляции на поливакансиях индия. В результате интенсивность  $I_2$  уменьшается до 6.9%.

Композиты  $NiO-In_2O_3$  обладают электронным типом проводимости. В температурном интервале от 300 до 520 °C сопротивление композитов постепенно снижается с повышением температуры сенсорного слоя, что характерно для полупроводников  $n$ -типа (см. рис. 5a). При этом с увеличением содержания оксида никеля в композитах сопротивление сенсорного слоя растет (см. рис. 5b).

**Рис. 5.** Зависимости сопротивления композитов  $NiO-In_2O_3$  от температуры (а) и концентрации  $NiO$  (b), а также зависимость  $I_2$  от содержания в композитах оксида никеля

Как отмечалось выше, ионы  $Ni$  могут в ходе синтеза внедряться в поверхностные слои оксида индия. Однако по данным ТЕМ и EDX в композите формируются аморфные наночастицы оксида никеля, которые находятся на поверхности наночастиц  $In_2O_3$  (см. рис. 3). Эти контакты вследствие различия работ выхода наночастиц  $NiO$  (5.5 эВ) и  $In_2O_3$  (4.3 эВ) приводят к переносу электрона между ними, что также вызывает увеличение сопротивления композита, поскольку концентрации электронов в проводящих наночастицах  $In_2O_3$  уменьшается (см. рис. 5b). При этом возможно также изменение концентрации катионных вакансий и их комплексов.

Это принципиально важно, так как катионные вакансии и их комплексы являются центрами захвата и аннигиляции позитронов, а изменение их концентрации может влиять на аннигиляционные характеристики. В самом деле, внедрение ионов никеля в поверхностные слои оксида индия может нейтрализовать часть вакансионных дефектов индия с характерным временем жизни позитронов  $\tau_2 \approx 0.6$  нс. Кроме того, вакансии никеля по размеру меньше вакансий индия и должны характеризоваться более коротким временем жизни позитронов. Такие факторы могут изменить соотношение компонент ( $I_j, \tau_j$ ). В результате интенсивность компоненты  $I_2$  будет уменьшаться с ростом содержания никеля в композиции.

Компонента  $\tau_3$  по продолжительности времен жизни связана с аннигиляцией ортопозитрония. В последней графе с использованием формулы (1) вычислены соответствующие радиусы пор ( $R_3$ ). Таких пор мало: интенсивности соответствующих компонент  $I_3$  не превышают долей процента, но в большинстве измерений выходят за пределы точности эксперимента. Таким образом, позитронные результаты (табл. 1) согласуются с сорбционными измерениями (рис. 4) относительно отсутствия микропористости исследованных окислов. Обнаруженная методом сорбции небольшая

удельная поверхность, около  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ , относится, скорее всего, к внешней поверхности, включая поверхность макропор.

Если пренебречь образованием позитрония, то процесс аннигиляции в данном случае можно представить в виде двух ветвей, одна из которых относится к аннигиляции в бездефектной части твердого тела, а вторая – к захвату позитрона дефектом с последующей аннигиляцией. Этим процессам соответствуют скорости  $k_{f-a}$ ,  $k_{c-d}$  и  $k_{d-a}$ . Исходя из сказанного выше нетрудно получить [7, 23, 24] зависимости от времени концентраций позитронов к моменту времени  $t$

$$N_{p-f}(t) = \exp[-(k_{f-a} + k_{c-d})t], \quad (3)$$

$$N_{p-d}(t) = [k_{c-d}/(k_{f-a} + k_{c-d} - k_{d-a})] \{ \exp(-k_{d-a}t) - \exp[-(k_{f-a} + k_{c-d})t] \}. \quad (4)$$

Здесь  $N_{p-f}$  – концентрация позитронов, не связанных с дефектами матрицы  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а  $N_{p-d}$  относится к позитронам, захваченным этими дефектами.

Из решений (3), (4) следует, что можно выделить две группы позитронов с временами жизни  $\tau_1 = 1/(k_{f-a} + k_{c-d})$  и  $\tau_2 = 1/k_{d-a}$ , отвечающими гибели свободных и захваченных дефектами позитронов соответственно. В результате зависимость интенсивности аннигиляционного излучения от времени имеет вид

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (5)$$

что соответствует формуле (2) без учета функции разрешения установки. При этом  $I_1 = 1 - I_2$  и  $I_2 = k_{c-d}/(k_{f-a} + k_{c-d} - k_{d-a})$ . Если значения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  измерены, то скорость захвата позитронов дефектами

$$k_{c-d} = \mu C_d = (I_2/I_1)(k_{f-a} - k_{d-a}) = I_2(1/\tau_1 - 1/\tau_2). \quad (6)$$

Здесь  $\mu$  – константа скорости захвата позитронов дефектами,  $C_d$  – концентрация дефектов и  $k_{f-a} = 1/\tau_1 - k_{c-d}$ . Отметим, что определенное выше время жизни  $\tau_1$  несколько укорочено по сравнению с временем жизни в бездефектной среде за счет  $k_{c-d}$ . В итоге для оценки  $k_{c-d}$  получаем выражение (6), содержащее только экспериментальные данные (табл. 1).

С другой стороны,  $\mu = 4\pi R_d D_+$ , где  $R_d$  – радиус взаимодействия позитрона с дефектом, а  $D_+$  – коэффициент диффузии теплового позитрона. Для оценки будем полагать  $D_+ = 1 \text{ см}^2/\text{с}$  [7]. Используя в качестве  $R_d$  де-бройлевскую длину волны теплового позитрона, получаем

$$R_d = 2 \pi \hbar / m_+ V_{\text{th}} = 60 \text{ \AA}, \quad (7)$$

где  $V_{th} = 10^7$  см/с – скорость движения теплового позитрона, а  $m_+$  – его масса. Тогда, используя полученные аннигиляционные характеристики ( $\tau_1, I_1, \tau_2, I_2$ ) для  $In_2O_3$  из табл. 1 и формулу (6), получим оценку концентрации дефектов вакансионной природы для неимпрегнированного образца:

$$C_d^0 = \frac{k_{c-d}}{\mu} = \frac{k_{c-d}}{4\pi R_d D_+}, \quad (8)$$

что составляет  $C_d^0 \approx 10^{14}$  см<sup>-3</sup> и при выбранных выше значениях  $D_+$  и  $R_d$  находится на нижнем пределе концентраций, доступных для эффективного изучения полупроводников методом аннигиляции позитронов [8].

Исходя из формул (6) и (8), ясно, что для образцов, содержащих NiO, количество дефектов  $C_d$  меняется пропорционально интенсивности  $I_2$ :  $C_d = C_d^0 (I_2/I_2^0)$  ( $I_2^0 = 15.6\%$ , табл. 1). Например, при содержании NiO 3% имеем  $I_2 = 6.93\%$ , т.е. концентрация дефектов уменьшается до  $0.4 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Очевидно, что, если выбрать значения  $D_+$  и  $R_d$  меньше указанных выше, то оценка дала бы увеличение концентраций дефектов вакансионной природы. Оценка концентраций дефектов другими методами могла бы послужить проверкой корректности использования соотношения (8).

#### 4. ВЫВОДЫ

Методом импрегнирования синтезированы наноструктурированные композиты NiO– $In_2O_3$ . По данным сорбционных экспериментов и аннигиляции позитронов эти композиты не являются микропористыми. Как следует из проведенных экспериментов и более ранних измерений, метод PALS позволяет изучать в исследованных материалах аннигиляцию не только атома позитрония в элементарных свободных объемах (нанопорах), но также аннигиляцию позитронов в отрицательно заряженных дефектах типа катионных вакансий и их комплексах. Изменение сопротивления образцов коррелирует с интенсивностью позитронной компоненты, связанной с аннигиляцией в точечных заряженных дефектах. Комбинация позитронных и сорбционных исследований с традиционными рентгеновским и электронно-микроскопическим методами дает возможность получить информацию, полезную для выяснения природы ряда функциональных свойств наноконпозиционных материалов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00037).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walker J., Karnati P., Akbar S.A., Morris P.A. // Sens. Actuators B Chem. 2022. V. 355. P. 131242. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131242>
2. Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Gromov V.F., Gerasimov G.N. // Chemosensors 2023. V. 11(6). P. 320. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>
3. Kurmangaleev K.S., Ikim M.I., Bodneva V.L., Posvyanskii V.S., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators B Chem. 2023. V. 396. P. 134585. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134585>
4. Ji Y., Zhang N., Xu J. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49(11). P. 17354. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.103>
5. Shantarovich V.P. // J. Polym. Sci. B. 2008. V. 46(23). P. 2485. <https://doi.org/10.1002/polb.21602>
6. Tuomisto F., Makkonen I. // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85(4). P. 1583. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1583>
7. Krause-Rehberg R., Leipner H. Positron annihilation in semiconductors. Berlin: Springer, 1999.
8. Krause-Rehberg R. // PPS Proceedings of 15<sup>th</sup> International Conference on Positron Annihilation (ICPA-15). 2009. [https://webserv.physik.uni-halle.de/F-Praktikum/talks/ICPA-15\\_ISPS\\_lecture\\_RKR.pdf](https://webserv.physik.uni-halle.de/F-Praktikum/talks/ICPA-15_ISPS_lecture_RKR.pdf)
9. Biswas D., Das A.S., Kabi S. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158395. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158395>
10. Du K., Deng S.P., Qi N. et al. // Microporous and Mesoporous Mater. 2019. V. 288(5). P. 10952. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.050>
11. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. / Academic Press, London, 1982. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
12. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60(2). P. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

13. *Brunauer S., Emmett P.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57(9). P. 1754.  
<https://doi.org/10.1021/ja01312a503>
14. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.  
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
15. *Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723. <https://doi.org/10.1021/JA01864A025>
16. *Sen P., Patro A.P.* // Nuovo Cimento B. 1969. V. 64. P. 324.  
<https://doi.org/10.1007/BF02711014>
17. *Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160817. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160817>
18. *Tao S.J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5499. <https://doi.org/10.1063/1.441776>
19. *Kirkegaard P., Eldrup M., Mogensen O.E., Pedersen N.J.* // Comp. Phys. Comm. 1981. V. 23. №3. P. 307. [http://doi.org/10.1016/0010-4655\(81\)90006-0](http://doi.org/10.1016/0010-4655(81)90006-0)
20. *Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayiba K.J., Tattershall C.E.* // Chem. Commun. 2004. № 2. P. 230. <http://doi.org/10.1039/B311764B>
21. *Muntha S.T., Shaheen N., Siddiq M., Khan A., Fazal T.* // J. Membrane Science and Research. 2021. № 7. P. 85. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2020.123596.1360>
22. *Shantarovich V.P., Novikov Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(3). P. 624.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030119>.
23. *Nieminen R.M., Manninen M.J.* Positrons in Imperfect Solid: Theory. // Positrons in solids. / Ed. by P. Hautojarvi. Berlin: Springer–Verlag, 1979. P.145.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-81316-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-81316-0_4)
24. *Dupasquier A., Mills A.P.* Positron spectroscopy in solids. Amsterdam: IOS Press, 1995.

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1.** Измерения времени жизни позитронов: **а** – блок-схема спектрометра: 1 – радиоактивный источник позитронов, 2 – образец, 3, 4 – сцинтилляционные детекторы гамма-излучения, 5 – преобразователь времени сдвига сигнала “стоп” относительно сигнала “старт” в амплитуду, 6 – многоканальный анализатор; **б** – временное распределение событий аннигиляции в полулогарифмическом масштабе.
- Рис. 2.** XRD-спектры композитов NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезированных методом импрегнирования, с различным содержанием оксида никеля.
- Рис. 3.** ТЕМ-изображение и энергодисперсионное картирование элементов In, O и Ni (на вставке) композита, содержащего 3% NiO.
- Рис. 4.** Изотермы адсорбции (сплошные символы) и десорбции (незаполненные символы) азота при температуре 77 К в импрегнированных образцах NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Рис. 5.** Зависимости сопротивления композитов NiO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры (**а**) и концентрации NiO (**б**), а также зависимость  $I_2$  от содержания в композитах оксида никеля.

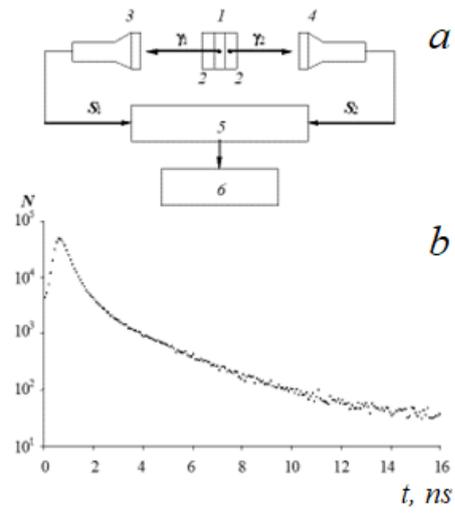


Рис. 1.

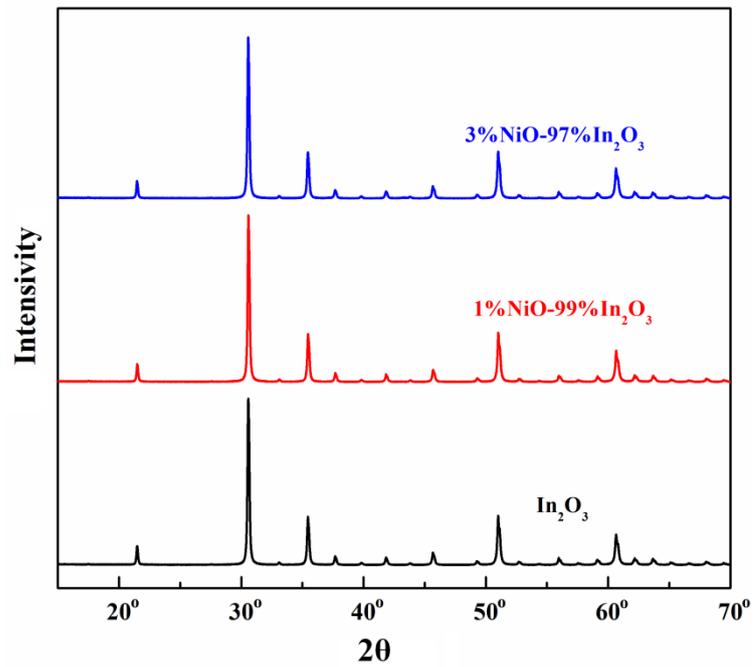
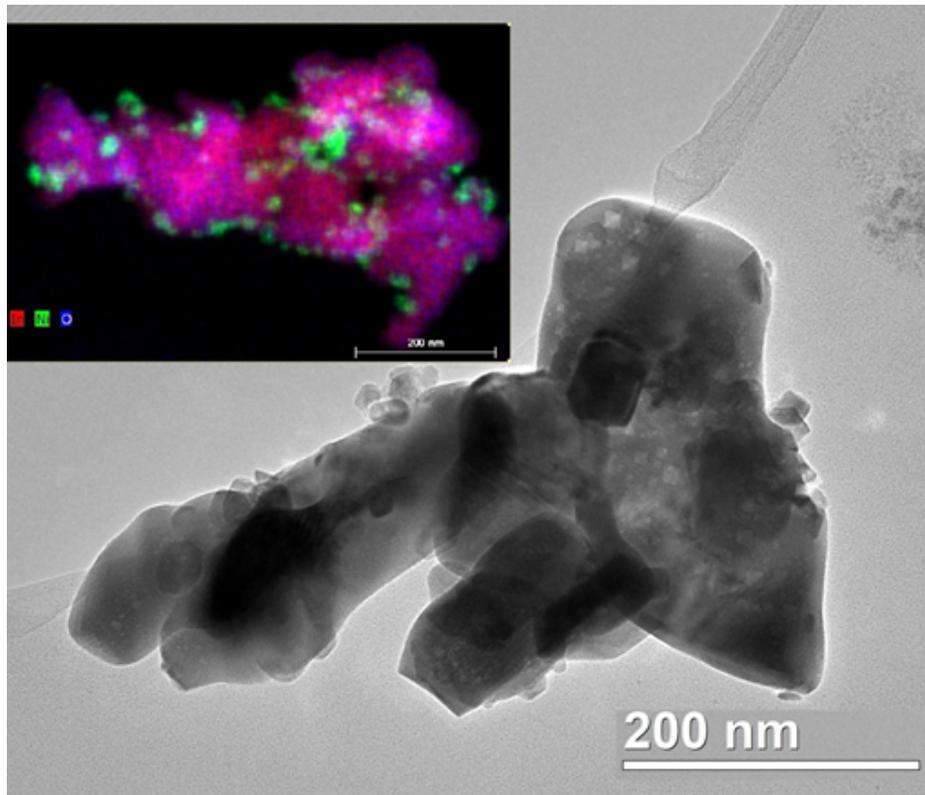
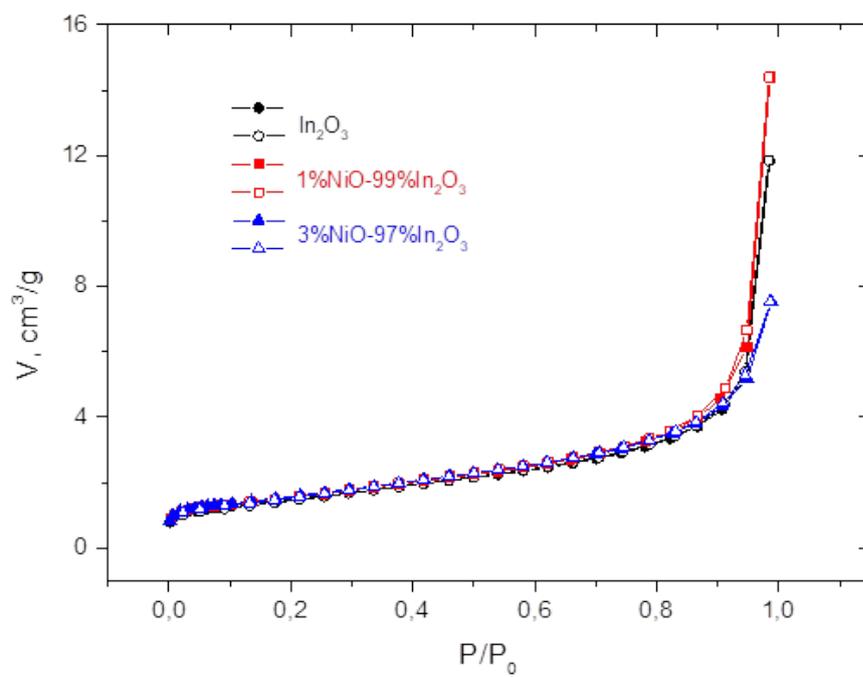


Рис. 2



**Рис. 3.**



**Рис. 4.**

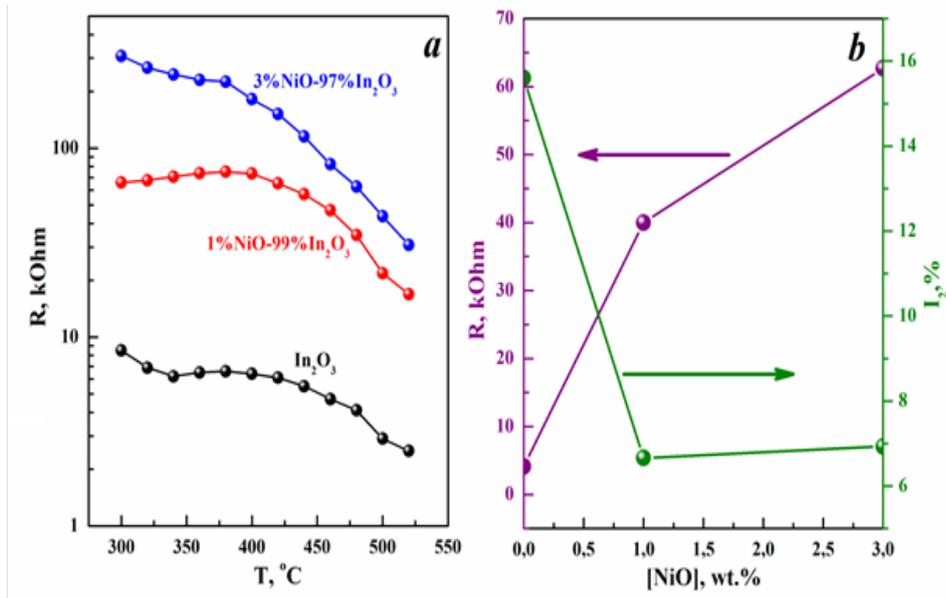


Рис. 5.

**Для связи с авторами:**

**Иким Мария Ильинична**

**E-mail: [ikimmary1104@gmail.com](mailto:ikimmary1104@gmail.com)**

**~~Для переводчика:~~**

~~NiO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites were synthesized by the impregnation of indium oxide nanoparticles with nickel nitrate salt. The phase composition and microstructure, as well as the conductivity of composites over a wide temperature range, have been studied. The introduction of nickel oxide into the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leads to an increase in its resistance. The time distributions of the annihilation radiation of positrons have been studied in the obtained composites. The results are consistent with the data of studies of free volume in samples by low-temperature nitrogen sorption. The possibility of observing point-charged defects or their clusters in metal oxide composites by the positron method is demonstrated. A correlation is observed between changes in the resistance of impregnated indium oxide samples and the intensity of the positron component associated with annihilation in point-charged defects.~~