

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

Факультет хіміко-технологічний

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Напрямок підготовки 6.051301 Хімічна технологія

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри ТНР та ЗХТ

Толстопалова Н.М.

_____ (підпис)

“ ____ ” _____ 2017 р.

З А В Д А Н Н Я

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Жорову Владиславу Вікторовичу

1. Тема дисертації Фізико-хімічні властивості 1D наноструктур стануму (IV) оксиду

Науковий керівник – к.х.н., доц. Донцова Т. А.

затверджені наказом по університету від “28” березня 2017 року № 1222-с.

2. Строк подання студентом дисертації 15 червня 2017 р.

3. Об’єкт дослідження – доповані та недоповані 1D наноструктури стануму (IV) оксиду.

4. Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості допованого й недопованого одновимірного стануму (IV) оксиду.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: напрацювати зразки нанодисперсного стануму (IV) оксиду, дослідити їх морфологію та фізико-хімічні властивості; встановити вплив допування металічним аргентумом на опто-електричні та сенсорні властивості SnO₂.

6. Перелік ілюстративного матеріалу (презентація): предмет і об’єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Перелік публікацій: 1 стаття та 3 тез доповідей на міжнародних конференціях.

8. Консультанти розділів роботи

8. Дата видачі завдання 01 лютого 2017 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Критичний аналіз попередніх досліджень	1.02 – 14.02	
2	Обґрунтування і вибір теоретичних та експериментальних методів дослідження	15.02 – 21.02	
3	Синтез та дослідження стануму (IV) оксиду	22.02 – 28.02	
6	Електронна мікроскопія зразків стануму (IV) оксиду	21.03 – 3.04	
7	Допування аргентумом стануму (IV) оксиду	4.04 – 17.04	
8	Визначення електричних та оптичних характеристик	18.04 – 1.05	
10	Визначення сенсорних характеристик	12.05 – 22.05	
11	Оформлення магістерської дисертації	23.05 – 5.06	
12	Рецензування магістерської дисертації	6.06 – 12.06	
13	Попередній захист	13.05 – 21.05	

Магістрант

(підпис)

Жоров В. В.

Науковий керівник роботи

(підпис)

Донцова Т.А.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 60 с., 17 рис., 2 табл., 1 додаток, 50 посилань.

Напівпровідникові матеріали є перспективними для застосування у мікро- і нанооптоелектронних перетворювачах та сенсорних елементах, оскільки володіють рядом унікальних властивостей: мініатюрність, висока термічна та хімічна стабільність і низькі енергозатрати. Використання напівпровідникових матеріалів в газових сенсорах, що призначені для детектування небезпечних і/або токсичних газів та контролю стану повітря з метою створення безпечних умов діяльності людини, на сьогодні є актуальною та вкрай необхідною задачею для дослідників.

Магістерська дисертація виконувалась на кафедрі технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «КПІ» в рамках науково-дослідної роботи кафедри «Синтез нанодисперсних оксидів металів для специфічних областей застосувань».

Метою даної магістерської дисертації було: синтезувати 1D наноструктури стануму (IV) оксиду; дослідити фізико-хімічні властивості допованого та недопованого одновимірного стануму (IV) оксиду. Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі: напрацювати зразки нанодисперсного стануму (IV) оксиду обраним методом, дослідити їх морфологію та фізико-хімічні властивості; встановити вплив допування металічним аргентумом на оптоелектричні та сенсорні властивості SnO_2 .

Об'єкти дослідження – доповані та недоповані 1D наноструктури стануму (IV) оксиду.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості допованого й недопованого одновимірного стануму (IV) оксиду.

Для дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків стануму (IV) оксиду використовували сучасні методи дослідження: скануючу електронну мікроскопію, інфрачервону спектроскопію та спектрофотометрію.

Наукова новизна одержаних результатів. Досліджені електричні та сенсорні властивості допованих та недопованого зразків 1D наноструктур SnO₂.

- практичне значення одержаних результатів. Допування аргентумом призводить, в області до 10%, призводить до значної зміни ВАХ одновимірного стануму (IV) оксиду
- апробація результатів дисертації здійснювалась на: 6 Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімічної технології, Київ, 22.04.2016; II Міжнародна науково-практична конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво, Шостка, 27.11.2014; VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів и молодих вчених «Хімія та сучасні технології, Дніпропетровськ, 27.04.2015.
- публікації. За результатами магістерської дисертації опубліковано одну статтю в наукометричному виданні Nanoscale Research Letters (SCOPUS) та одну статтю прийнято до опублікування.

НИТКОПОДІБНИЙ СТАНУМУ (IV) ОКСИД, CVD МЕТОД, СТАНУМУ (II) ОКСАЛАТ, ДОПУВАННЯ, ШИРИНА ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ, ВАХ

ABSTRACT

Explanatory note: 60 p., 17 figures, 2 tables, 1 application, 50 references.

Semiconductor materials are promising for use in micro and nanooptoelectronic transducers and sensory elements, since they possess a number of unique properties: miniaturization, high thermal and chemical stability, and low energy consumption. The use of semiconductor materials in gas sensors to detect hazardous and / or toxic gases and to control the state of the air in order to create a safe environment for human activity is today an urgent and urgent task for researchers.

The master's dissertation was carried out at the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology at the National Technical University of Ukraine "KPI" within the framework of the research work of the Department "Synthesis of Nanodispersed Metals Oxide for Specific Areas of Application".

The purpose of this master's thesis was to: synthesize 1D nanostructures of the tin (IV) oxide; To investigate the physical and chemical properties of the doped and undoped one-dimensional tin (IV) oxide. To achieve the goal, the following tasks must be solved: to work out samples of nanodispersed state (IV) oxide by the chosen method, to investigate their morphology and physical and chemical properties; To establish the effect of doping with metallic argentine on the opto-electrical and sensory properties of SnO_2 .

The objects of the study are doped and undoped 1D nanostructures of the state (IV) oxide.

The subject of the study is the physical and chemical properties of the doped and undoped one-dimensional state (IV) oxide.

For studying the physical and chemical properties of synthesized samples of tin (IV) oxide, modern methods of investigation were used: scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and spectrophotometry.

Scientific novelty of the obtained results. The electrical and sensory properties of doped and undoped samples of 1D SnO_2 nanostructures are studied.

- the practical value of the results obtained. Doping with an argentine up to 10% causes in the leads to a significant change in the CVC of a one-dimensional tin (IV) oxide
- approval of the results of the dissertation was carried out on: 6th International Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists on Chemical Technology, Kiev, 22.04.2016; II International Scientific and Practical Conference "Chemical Technology: Science, Economics and Production, Shostka, 27.11.2014; VII International scientific and technical conference of students, postgraduates and young scientists "Chemistry and modern technologies, Dnipropetrovsk, 27.04.2015.
- publications. According to the results of the master's dissertation, one article was published in the scientific issue of Nanoscale Research Letters (SCOPUS) and one article was accepted for publication.

FILIFORM TIN (IV) OXIDE, CVD METHOD, TIN (II) OSCALATE, DOPING, BAND GAP, CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC

ЗМІСТ

	стор.
Перелік скорочень.....	10
Вступ.....	11
1 Сучасний стан проблеми	12
1.1 Загальні відомості про металоксидні газові сенсори	12
1.2 Вибір чутливих шарів для газових сенсорів та методи їх отримання	20
1.2.1 Напівпровідникові матеріали для газових сенсорів	20
1.2.2 Фізико-хімічні властивості SnO ₂	22
1.2.2 Фізико-хімічні властивості SnO ₂	23
1.3 Методи отримання стануму (IV) оксиду.....	24
1.3.1 Синтез з рідкої фази	24
1.3.2 Синтез з газової фази.....	26
1.4 Напрямки підвищення чутливості шарів на основі SnO ₂	29
2 Експериментальна частина.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.1 Об'єкти.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.2 Методики дослідження	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.1 Синтез стануму (II) оксалату	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.2 Синтез стануму (IV) оксиду в інертному середовищі.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.3 Допування аргентумом стануму (IV) оксиду.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.4 Визначення оптичних властивостей.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.2.5 Визначення електричних характеристик.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.3 Методи дослідження	Ошибка! Закладка не определена.
3 Результати досліджень.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1 Скануюча мікроскопія.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.2 Інфрачервона спектроскопія.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.3 Оптичні властивості	Ошибка! Закладка не определена.
3.4 Електричні характеристики	Ошибка! Закладка не определена.
3.5 Сенсорні характеристики.....	Ошибка! Закладка не определена.
4 STARTUP ПРОЕКТ.....	30

Висновки.....	33
Список використаних джерел.....	34

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CVD (Chemical Vapor Deposition) – хімічне осадження з парової фази.

PVD (Physical Vapour Deposition) – фізичне осадження з парової фази.

APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) – процес хімічного осадження за атмосферного тиску.

LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) – процес хімічного осадження за низького тиску.

PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) – процес хімічного осадження підсилений плазмою.

FACVD (Flame Assisted Chemical Vapour Deposition) – процес хімічного осадження з використанням полум'я.

AACVD (Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition) – процес хімічного осадження з використанням аерозолю.

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія.

ІЧС – інфрачервона спектроскопія.

ВАХ – вольт-амперні характеристики.

ВСТУП

Напівпровідникові матеріали на основі оксидів металів, завдяки великому значенню відношення площі поверхні до об'єму, а також значною різноманітністю оптико-електронних властивостей, знаходять широке застосування в багатьох прикладних задачах. Серед напівпровідників через наявність унікальних функціональних властивостей особливий інтерес викликає SnO_2 . Стануму (IV) оксид є напівпровідником n-типу з шириною забороненої зони 3,6 eV за температури 300 K. Він володіє низьким електричним опором, високою оптичною прозорістю у видимій області спектра, хімічною стабільністю та інертністю за високих температур. Завдяки цим властивостям, стануму (IV) оксид може застосовуватися як провідні прозорі електроди, сонячні батареї, транзистори, чутливі шари газових сенсорів. Останні десятиліття проводяться інтенсивні дослідження з метою отримання SnO_2 у вигляді нанорозмірних порошків та тонких плівок, ниток, волокон та стрижнів, які зможуть стати основою для значного покращення характеристик приладів та їх здешевлення.

Обраний метод одержання - CVD-метод, який дозволяє отримувати частинки бажаної форми та морфології.

Одним із перспективних напрямів застосування нанорозмірного стануму (IV) оксиду є чутливі шари газових сенсорів. Напівпровідникові сенсори володіють рядом переваг порівняно з іншими типами, а саме: компактність і мініатюрність, висока чутливість та стабільність, дешевизна. Для покращення чутливості, селективності та електричних характеристик сенсорів на основі стануму (IV) оксиду застосовують допування металами або іншими сполуками, в залежності від газу, який детектується.

Отже, метою даного дослідження було синтезувати 1D наноструктури стануму (IV) оксиду; дослідити фізико-хімічні властивості допованого та недопованого одновимірного стануму (IV) оксиду.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

1.1 Загальні відомості про металоксидні газові сенсори

Людина розрізняє запахи за рахунок взаємодії молекул газів із чутливими рецепторами в носі. Штучним аналогом людського носу є газоаналізатор.

Ці прилади поділюються за принципом дії на наступні класи:

-термокондуктометричні;

-термохімічні;

-магнітні;

-пневматичні;

-інфрачервоні;

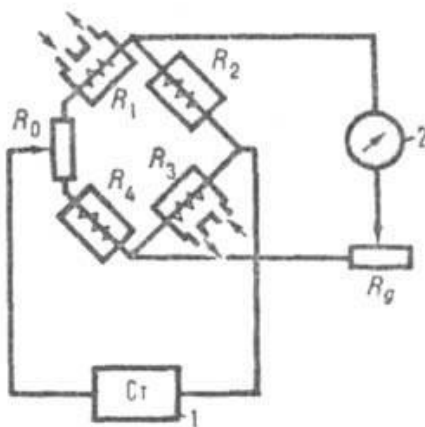
-ультрафіолетові;

-люменісцентні;

-фотокolorиметричні;

-електрохімічні.

Принцип дії термокондуктометричних газоаналізаторів полягає в залежності теплопровідності газової суміші від її складу. Зміна складу газової суміші призводить до зміни її теплопровідності і, як наслідок, електричний опір металевого або напівпровідникового терморезистора змінюється.



1 – джерело напруги; 2 – вторинний прибор

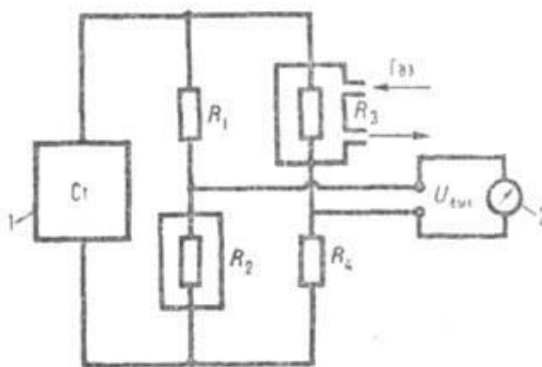
Рисунок 1.1 – Термокондуктометричний газоаналізатор.

На рисунку 1.1 зображена схема термокондуктометричного газоаналізатора. Чутливими елементи R_1 і R_3 (робочі терморезистори) омиваються аналізованою сумішшю; порівнювані терморезистори R_2 і R_4 знаходяться в герметичних комірках, що заповнені газом порівняння відомого складу. Потенціометри R_0 і R_g призначені для встановлення нульових показань і регулювання діапазону вимірювань. Мірою концентрації вимірюваного компонента слугує електричний струм, що проходить через R_g , який вимірюється вторинним, тобто показуючим або реєструючим, прибором

Такі газоаналізатори не володіють високою вибірковістю і застосовуються у тих випадках, коли теплопровідність вимірюваного компонента газової суміші суттєво відрізняється від інших — водню, гелію, діоксиду вуглецю,

Діоксиду сірки та деяких інших. До переваг можна віднести те, що конструкція датчика є простою і можливість вимірювати концентрацію конкретних газів від 0% до 100%. Але суміші невідомих газів із невідомою теплопровідністю таким способом вимірювати не можна.

Термохімічні газоаналізатори. У цих приборах вимірюють тепловий ефект хімічної реакції, в якій бере участь вимірюваний компонент. Зазвичай використовується окиснення компонента киснем повітря. Зміну температури при окисненні вимірюють за допомогою металевого або напівпровідникового терморезистора. Величина зміни температури пов'язана із числом моль окисненого компонента і тепловим ефектом реакції.



1 – джерело напруги; 2 – вторинний прибор

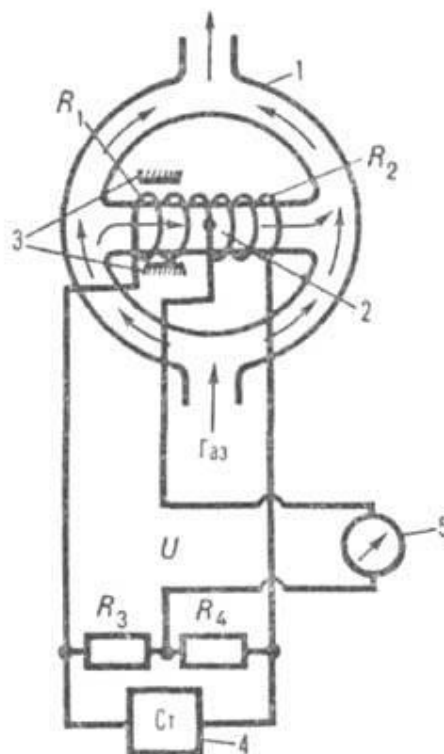
Рисунок 1.2 – Термохімічний газоаналізатор.

На рисунку 1.2 зображена схема термохімічного газоаналізатора, що включає вимірюваний міст з потійними резисторами (R_1 і R_4) і двома терморезисторами, один з яких (R_2) знаходиться в атмосфері порівнюваного газу, а другий (R_3) омивається потоком аналізованого газу. Напруга $U_{\text{вих}}$ в діагоналі мосту пропорційна концентрації вимірюваного компонента

Такий датчик дозволяє виявити концентрації CO на рівні $10^{-4}\%$. До недоліків – низька селективність до різних горючих газів і неможливість виявлення негорючих газів.

Магнітні газоаналізатори. Застосовують для визначення O_2 . Їх дія полягає в залежності магнітної сприйнятливості газової суміші від концентрації кисню, об'ємна магнітна сприйнятливості якого на 2 порядки більша ніж у інших газів.

Розглянемо принцип дії цих газоаналізаторів на прикладі термомагнітних газоаналізаторів. Принцип їх дії полягає у термомагнітній конвекції газової суміші, що містить O_2 в неоднорідному магнітному і температурних полях. Часто застосовують прилади з кільцевою камерою (рис 1.3), яка представляє собою порожнє металеве кільце. Вздовж його діаметру встановлена тонкостінна скляна трубка, на яку намотана платинова спіраль, що нагрівається електричним струмом. Спіраль складається з двох секцій – R_1 і R_2 , перша з яких поміщається між полюсами магніта. При наявності в газовій суміші O_2 частина потоку направляється через діаметральний канал, охолоджуючи першу секцію платинової спіралі і віддаючи частину тепла другій. Зміна опорів R_1 і R_2 викликає зміну вихідного струму U , пропорційно вмісту O_2 в аналізованій суміші.



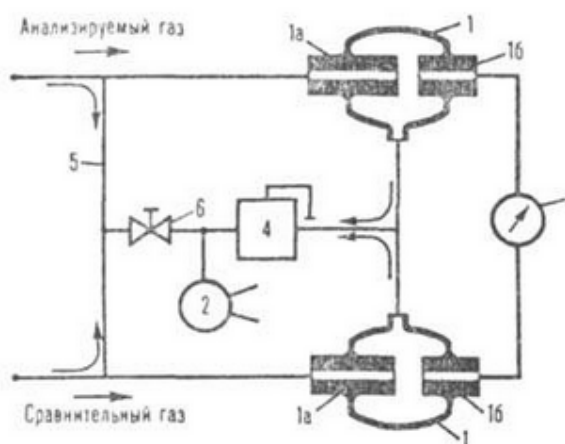
1 – кільцева камера; 2 – скляна трубка; 3 – магніт; 4 – джерело стабілізованого струму; 5 – вторинний прибор; R_1 и R_2 – відповідно робочий і порівнюваний терморезистори (секції платинової спіралі); R_3 і R_4 – постійні резистори

Рисунок 1.3 – Термомагнітний аналізатор.

Пневматичні газоаналізатори. Принцип їх дії заснований на залежності густини і в'язкості газової суміші від її складу. Визначають ці величини, вимірюючи гідромеханічні параметри потоку газу. Такі прибори не володіють високою вибірковістю. Вони придатні для аналізу сумішей, в яких змінюється концентрація лише одного із компонентів, а співвідношення концентрацій інших залишається сталим. Їх перевагою є те, що вони не містять електричних елементів і можуть застосовуватись у пожежонебезпечних місцях.

Струменеві газоаналізатори вимірюють динамічний натиск струменю газу, що витікає із сопла. Містять два стрімінні елементи типу «сопло-приймальний канал» (рис. 1.4). Для подачі аналізованого і порівнюваного газів служить

ежектор 2. Тиск на виході з елементів підтримується регулятором 4. Рівність тисків газів на вході в елементи забезпечується з'єднувальним каналом 5 і настройкою вентиля 6. Різниця динамічних тисків (натисків), що сприймаються трубками 1б – функція відношення ρ/η^2 і міра концентрації визначуваного компонента газової суміші. Струмінні газоаналізатори застосовують, наприклад, в азотній промисловості для вимірювання вмісту H_2 в азоті, в хлорній промисловості – для визначення Cl_2 . Час встановлення показань цих газоаналізаторів не перевищує декількох секунд, тому їх застосовують також в газоаналізаторах до вибухових концентрацій газів і парів деяких речовин у повітрі промислових приміщень.

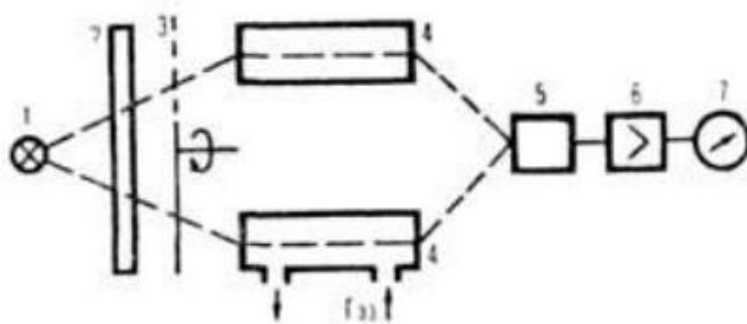


1 – елемент «сопло-приймальний канал»; 1а – сопло; 1б – приймальна трубка; 2 – ежектор; 3 – вторинний прибор; 4 – регулятор тиску; 5 – з'єднувальний канал; 6 – вентиль

Рисункок 1.4 – Пневматичний струмінний газоаналізатор.

Інфрачервоні газоаналізатори. Вони працюють за рахунок вибіркового поглинання молекулами газів ІЧ-випромінювання в діапазоні 1-15 мкм. Це випромінювання поглинають усі гази, молекули яких складаються не менше, ніж з двох різних атомів. Висока специфічність молекулярних спектрів поглинання різних газів обумовлює високу селективність таких газоаналізаторів і їх широке застосування в лабораторіях і промисловості.

В якості прикладу розглянемо найбільш поширену схему інфрачервоного газоаналізатора. Випромінювання від джерела послідовно проходить через світлофільтр і робочу кювету, в яку подається аналізована суміш, і попадає у спеціальний приймач. Якщо в аналізованій суміші присутній вимірюваний компонент, то в залежності від концентрації він поглинає частину випромінювання, і реєстрований сигнал пропорційно змінюється. Джерелом випромінювання зазвичай служить нагріта спіраль. Якщо застосовується джерело монохроматичного випромінювання, вибірковість визначення досягається за допомогою селективного приймача.



1 – джерело випромінювання; 2 – світлофільтр; 3 – модулятор; 4 і 4' – відповідно робоча і порівнювана кювети; 5 – приймач; 6 – підсилювач; 7 – вторинний прибор

Рисунок 1.5 – Нанодисперсний інфрачервоний газоаналізатор.

Найбільш поширені газоаналізатори з газонаповненим оптико-акустичним приймачем. Останній представляє собою герметичну камеру з вікном, заповнену саме тим газом, вміст якого необхідно виміряти. Цей газ, поглинаючи з потоку випромінювання певну частину з характерним для даного газу набором спектральних ліній, нагрівається, внаслідок чого тиск в камері зростає. За допомогою механічного модулятора потік випромінювання переривається з певною частотою. В результаті з цією ж частотою пульсують тиск газу в приймачі. Амплітуда пульсації тиску – міра інтенсивності поглинутого газом випромінювання, що залежить від того, яка частина характерного

випромінювання поглинається тим же газом, що і в робочій кюветі. Інші компоненти суміші випромінювання на цих довжинах хвиль не поглинають. Таким чином, амплітуда пульсації тиску в приймачі випромінювання – міра кількості визначуваного компонента в аналізованій суміші, що проходить через робочу кювету. Зміну тиску вимірюють, зазвичай, конденсаторним мікрофоном або мікроманометром.

В інфрачервоних газоаналізаторах використовують також не селективні приймачі випромінювання – болометри, термобатареї, напівпровідникові елементи. Тоді у випадку джерел з широким спектром випромінювання вибірковість визначення забезпечують застосуванням інтерференційних і газових фільтрів.

Ультрафіолетові газоаналізатори. Принцип їх дії полягає у вибіркового поглинанні молекулами газів випромінювання в діапазоні 200-450 нм. Вибірковість визначення одноатомних газів досить висока, Дво- і багатоатомні гази мають в УФ-області суцільний спектр поглинання, що знижує вибірковість їх визначення.

Люменісцентні газоаналізатори. В хемілюменісцентних газоаналізаторах вимірюють інтенсивність люменісценції, збудженої, за рахунок хімічної реакції контрольованого компонента з реагентом у твердій, рідкій або газоподібній фазі. Висока вибірковість хемілюменісцентних газоаналізаторів обумовлена специфічністю обраної реакції, однак супутні компоненти в суміші можуть змінювати чутливість приладу.

Фотоколориметричні газоаналізатори. Ці прилади вимірюють інтенсивність забарвлення продуктів вибіркової реакції між визначуваним компонентом і спеціально підібраним реагентом. Реакцію, зазвичай, проводять у розчині (рідинні газоаналізатори) або на твердому носії у вигляді таблетки, порошку або стрічки.

Електрохімічні газоаналізатори. Їх дія заснована на залежності між параметром електрохімічної системи і складом аналізованої суміші.

В кондуктометричних газоаналізаторах вимірюється електропровідність розчину при селективному поглинанні ним визначуваного компонента.

Дія потенціометричних газоаналізаторів заснована на залежності потенціалу Е індикаторного електрода від активності а електрохімічно активних йонів, які утворились при розчиненні визначуваного компонента.

Дія амперометричних газоаналізаторів заснована на залежності силою електричного струму і кількістю визначуваного компонента, який прореагував на індикаторному електроді. Електрохімічне перетворення даного компонента газової суміші зі 100% виходом за струмом забезпечується вибором індикаторного електрода і його потенціалу. Необхідна постійне значення різниці потенціалів підтримується завдяки тому, що порівнюваний і індикаторний електроди виготовляють із двох спеціально підібраних металів. Різницю потенціалів можна стабілізувати і за допомогою третього, допоміжного, електрода.

В основі кулонометричних газоаналізаторів компенсаційного типу лежить метод кулонометричного титрування, який полягає в електрохімічному одержанні реагент-титранта, який може швидко взаємодіяти з визначуваним компонентом газової суміші. Цей газоаналізатор включає в себе кола генерування та індикації. Електрохімічна комірка містить 2 пари електродів – катод і анод, на яких проходить електроліз і генерується титр ант, а також індикаторний індикаторний електрод і електрод порівняння. Струм електролізу автоматично підтримується постійним. Після того, як уся контрольована речовина повністю прореагує з електрогенерованим титр антом, окисно-відновний потенціал системи різко зміниться, що виявляється за скачком потенціалу індикаторного електрода. Кількість струму, що пройшла крізь комірку до завершення реакції, еквівалентна концентрації визначуваного компонента.

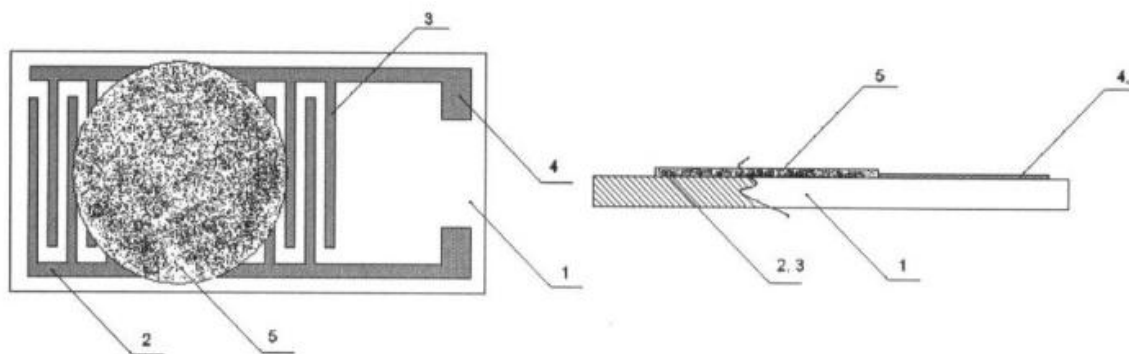
Напівпровідникові газоаналізатори. Їх дія полягає у зміні опору напівпровідника (плівки або монокристалла) при впливі аналізованого компонента суміші. В основі роботи напівпровідникових окисних газоаналізаторів лежить зміна провідності чутливого шару при хемосорбції на його поверхні молекул хімічно активних газів. Такі газоаналізатори застосовують для визначення горючих газів (зокрема, H_2 , CH_4 , пропану), а також O_2 , CO_2 та ін.

Селективність аналізу досягається варіюванням складу чутливого шару і його робочої температури.

До переваг можна віднести компактність, високу швидкодію, термін роботи, а до недоліків – низьку селективність, що виправляється допущенням.

Отже вибір падає на напівпровідниковий прилад, оскільки він має значні переваги, а недоліки можуть бути усунені.

Конструкція напівпровідникових газових сенсорів має типову будову (рис. 1). Підкладинка з діелектрика, на яку нанесені електроди і все це вкрито шаром напівпровідника. Ця конструкція поміщається на кремнієву основу з нагрівальним елементом і терморезистором[1].



1 – Підкладинка із діелектрика; 2.3 – електроди; 4 – контактні площадки; 5 – шар газочутливого матеріалу

Рисунок 1.6 – Схема конструкції сенсора датчика газу

Отже, наступним питанням, яке постає – вибір напівпровідникового матеріалу.

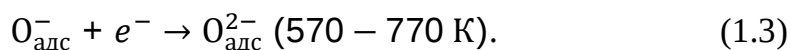
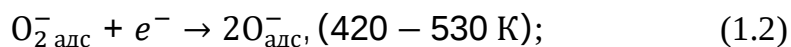
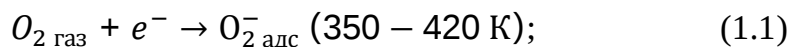
1.2 Вибір чутливих шарів для газових сенсорів та методи їх отримання

1.2.1 Напівпровідникові матеріали для газових сенсорів

Механізм детектування оксидами металів базується на явищі існування кисневих вакансій на поверхні оксиду, що є електрично та хімічно активною, тому провідність оксидних матеріалів залежить від хемосорбованих молекул [2].

Наночастинки стануму (IV) оксиду досить чутливі до різних поверхневих впливів. Наприклад, адсорбція кисню в зарядженій формі на напівпровідникових структурах SnO_2 призводить до збіднення електронами приповерхневих шарів на величину радіуса Дебая, яка для SnO_2 становить порядку $10 \div 100$ нм [3].

Зазвичай стануму (IV) оксид характеризується дефіцитом кисню. Кисень випаровується з ґратки у вигляді газу, що призводить до утворення кисневих вакансій та електронів. У випадку прожарювання стануму (IV) оксиду за температур $573 \div 673$ К, кисень з атмосфери адсорбується на поверхні SnO_2 з негативним зарядом. Оскільки електронна емісія відбувається з поверхні кристалу, поверхня стануму (IV) оксиду стає збідненою на електрони. Це свідчить про формування потенційного бар'єру біля границь зерна [2]. При цьому утворюється область просторового заряду і зміна концентрації носія заряду в приповерхневому шарі [4]. В даному випадку утворюється три види хемосорбованого кисню: O_2^- , O^- і O^{2-} . Механізм хемосорбції кисню на SnO_2 можна описати наступними реакціями [4]:



Під час хемосорбції кисню на SnO_2 електрони з донорних рівнів в області просторового заряду захоплюються хемосорбованими кисневими вакансіями поверхні, де реалізуються перші дві форми хемосорбції кисню (рівняння 1.1-1.2). При підвищенні температури перша хемосорбована форма на поверхні напівпровідника O_2^- переходить в стан O^- . Хемосорбований кисень у формах O^- утворює нові, більш глибокі, порівняно з O_2^- центри захоплення електронів. Таким чином, збільшення опору SnO_2 зі збільшенням температури обумовлено переходом від однієї форми хемосорбції кисню до іншої.

Якщо в атмосфері присутній CO , то він окиснюється адсорбованим киснем до CO_2 , змушуючи електрони повернутися в кристал SnO_2 . Це значною мірою

підвищує електропровідність. Отже, можна детектувати СО за зменшенням електричного опору, яке відбувається, головним чином, на поверхні і може бути обґрунтовано зменшенням потенційного бар'єру [5].

Оксиди металів SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 є широкозонними напівпровідниками n-типу і виділені в групу «прозорих провідних оксидів» завдяки унікальному набору властивостей, серед яких найважливішими є електропровідність, прозорість у широкому діапазоні спектру та висока реакційна здатність поверхні. Найбільший інтерес викликає стануму (IV) оксид, оскільки порівняно з іншими має значну нижчу вартість, хімічну та механічну стійкість, а також простоту застосування.

1.2.2 Фізико-хімічні властивості SnO_2

Стануму (IV) оксид має одну стабільну кристалічну модифікацію – тетрагональну або рутильну, що представлена в природі у вигляді мінералу каситериту. Він кристалізується в тетрагональну структуру рутилу з просторовою групою D_{4h}^{14} ($P4_2 / mnm$), що відповідає номеру 136 стандартного списку груп симетрії кристалів. Схематична структура стануму (IV) оксиду наведена на рисунку 1.7.

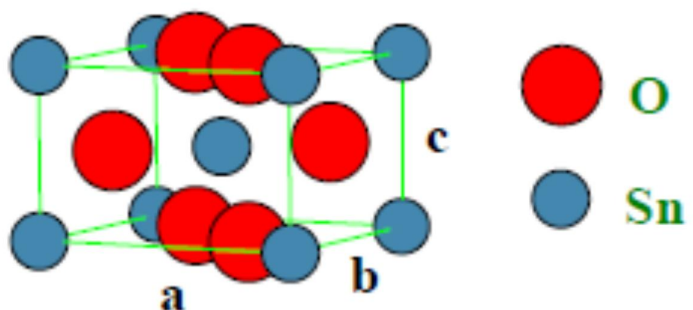


Рисунок 1.7 – Структура елементарної комірки SnO_2 [5].

Елементарна комірка стануму (IV) оксиду містить 6 атомів (2 атоми стануму і 4 атоми кисню). Атоми стануму займають центр навколишнього ядра, що

складається з 6 атомів кисню, поміщених в кутах квазіправильного октаедра. Кожен атом кисню оточений трьома атомами стануму, утворюючи, таким чином, рівносторонній трикутник. Катіони Sn^{4+} знаходяться в елементарній комірці в положеннях $(0, 0, 0)$ і $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, а атоми кисню (O^{2-}) – в положеннях $\pm(u, u, 0)$ та $\pm(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$, де параметр u приймає значення 0,307. Параметри кристалічної ґратки SnO_2 : $a=b=4,7382 \text{ \AA}$, $c=3,1871 \text{ \AA}$ зі спів-відношенням $c/a = 0,6726$ [5, 6].

Недопований SnO_2 є напівпровідником n -типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ за температури 300 К [6]. Чистий SnO_2 має низький електричний опір і високу оптичну прозорість у видимому діапазоні електромагнітного спектру.

SnO_2 – амфотерний оксид. Характер властивостей може бути різним в залежності від природи реактантів. Стануму (IV) оксид розчиняється в концентрованих кислотах з утворенням солей, а при взаємодії з галогеноводнями утворює галостаннати. SnO_2 розчиняється в сильних основах з утворенням станнатів [7].

Стануму (IV) оксид являє собою білий кристалічний порошок, частинки якого мають сферичну форму. За стандартних умов є хімічно інертним, не розчинний у воді. В природі представлений мінералом каситеритом (олов'яний камінь, річне олово, дерев'янисте олово).

1.2.2 Фізико-хімічні властивості SnO_2

Стануму (IV) оксид, як і будь-який інший напівпровідник змінює значення опору від концентрації домішок, температури та впливу різноманітного випромінювання, що впливають на концентрацію носіїв заряду та їх рухливість. Характер залежності зміни опору від температури наведений на рисунку 1.8

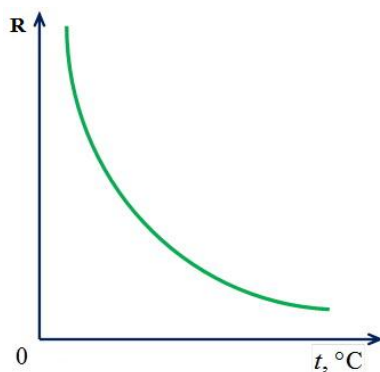


Рисунок 1.8 – Залежність опору напівпровідника від температури.

Тобто, для того, що змінити електричні властивості напівпровідника необхідно вплинути на ці 2 параметри – це досягається наявністю та концентрацією допанта, умов зовнішнього середовища таких, як температура, газове середовище, наявність випромінювання та ін., вибором методу та умов синтезу SnO_2 , що впливає на структуру.

1.3 Методи отримання стануму (IV) оксиду

Спосіб синтезу впливає на властивості отриманого порошку, зокрема на форму, розмір, морфологію та ступінь кристалічності. До найбільш поширених методів одержання наноструктур стануму (IV) оксиду відносяться гідротермальний синтез, золь-гель метод, темплатний синтез та метод парогазового транспорту (так званий метод CVD), лазерна абляція, твердофазний синтез [8].

1.3.1 Синтез з рідкої фази

Гідротермальний метод полягає в нагріванні водних розчинів реагентів за підвищеної температури (зазвичай до 573 K). Гідротермальний синтез проводять в автоклавах, частіше футерованих тefлоном, об'ємом $50 \div 300 \text{ см}^3$. Тривалість обробки варіюється від 10 хв до 72 год. В процесі нагрівання відбувається підвищення тиску насиченої пари над розчином до значень понад 0,1 МПа. Застосування високих тисків, що самочинно встановлюються в автоклаві в

залежності від температури, є характеристикою гідротермального синтезу. Оскільки процес проводять у закритій системі, гідротермальний метод з використанням водних розчинів як реакційного середовища є екологічно чистим.

Прекурсорами в гідротермальному синтезі для одержання наноструктур стануму (IV) оксиду зазвичай застосовуються стануму (IV) хлорид [9-11]. Даний метод дозволяє отримувати наночастинки SnO_2 діаметром $5\div 50$ нм [10-14] та нанострижні діаметром $100\div 300$ нм і довжиною $100\div 300$ нм [15]. Проте, слід відмітити, що гідротермальний синтез є складним у апаратурному оформленні та досить енерговитратним. До матеріалів, з яких виготовляються реактори та автоклави, висуваються жорсткі вимоги: вони повинні бути хімічно інертними в кислих і лужних середовищах за підвищених температур та тисків.

Золь-гель метод реалізується шляхом гідролізу та наступної поліконденсації прекурсорів SnO_2 в водному та спиртово-водних середовищах. Як прекурсори для одержання наноструктур SnO_2 використовують стануму (IV) хлорид [16-20]. Суттєвою перевагою методу золь-гель технології є можливість досягнення високої однорідності матеріалів. Всі вихідні речовини знаходяться у рідкій фазі, їх змішування реалізується на молекулярному рівні, завдяки чому і досягається високий ступінь однорідності. Таким чином, можна забезпечити високу якість матеріалів по чистоті, складу та однорідності структури і створити високорозвинену поверхню газочутливого шару.

За допомогою способу золь-гель технології одержують нановолокна стануму (IV) оксиду з середнім діаметром в діапазоні $100\div 300$ нм та довжиною понад 10 мкм [21,22].

Темплатним синтезом називають процеси, що відбуваються під впливом факторів просторового обмеження, які дозволяють керувати структурою та розмірами утвореної фази, яка задається за допомогою своєрідного шаблону – темплата. У випадку синтезу 1D наноструктур шаблон забезпечує канали для напрямку росту або осадження матеріалів у одновимірному напрямку. Існують три основних типи шаблонів: позитивний (як темплати використовують карбонові нанотрубки та полімери), негативний (для осадження матеріалів у вигляді 1D

наноструктур застосовуються збірні порожнисті циліндричні структури) і поверхневий шаблон (як шаблон використовується відкрита поверхня, що складається з декількох площин – графіт, слюда). Найчастіше використовують спосіб негативного шаблону. Також, темплатний метод комбінують із методами електроосадження, золь-гель технологією і хімічним осадженням з парової фази [23].

Метод темплатного синтезу дозволяє одержувати нановолокна SnO_2 діаметром від 50 до 200 нм, довжиною до 50 мкм і товщиною стінки від 13 нм [24] та нанодроти діаметром до 8 нм [25]. До недоліків темплатного методу можна віднести м'які умови обробки, що характеризуються слабкою рушійною силою осадження матеріалу, тому процес одержання наноструктур методом темплатного синтезу є довготривалим.

1.3.2 Синтез з газової фази

Останнім часом широкого розповсюдження набули методи синтезу металоксидних наноструктур з газової фази. Ці методи дозволяють одержувати ниткоподібні монокристалічні структури (віскери), які мають велике значення відношення довжини до умовного діаметру ($20 \div 25$), що забезпечує особливі функціональні властивості, такі як: міцність, висока чистота, прямолінійна і дендритна форма, моно- та полікристалічна структура. Механічна міцність таких матеріалів в десятки разів перевищує міцність сталей, дротів, волокон. Вона незначно знижується при підвищенні температури, що є важливим фактором для створення нових функціональних матеріалів [26].

Зазвичай розрізняють два основні методи одержання віскерів:

- фізичне осадження або PVD-метод (віскери утворюються з газової фази, частинки якої мають ту ж хімічну природу, що й самі віскери);
- хімічне осадження або CVD-метод (хімічна природа віскерів і газової фази є різною).

В основі фізичних методів вирощування віскерів *PVD-методом* лежить процес конденсації пари (у вигляді атомів або йонів) на підкладці. При цьому

можливі різні способи створення газової металічної фази: термічне випаровування попередньо розплавленого матеріалу, метод автоелектронної емісії та ін.

Процес вирощування віскерів термічним випаровуванням і конденсацією заснований на властивостях пари речовин конденсуватися на підкладці, розташованій на шляху її руху. При цьому вихідний твердий матеріал поміщають в вакуумну камеру і нагрівають до температури, за якої тиск пари досягне 1 Па.

Для отримання нанодротів у вакуумі часто використовують реактори вертикального типу з кварцу або пірексу [27].

CVD-метод є хімічним способом одержання металоксидних віскерів з газової фази. В цих процесах реагенти, що знаходяться в зоні нагрівання, переходять в газову фазу і транспортуються в просторово відокремлену зону осадження. В ході процесу має місце зміна хімічної природи вихідних компонентів [28].

Основні види CVD-методу:

- процес за атмосферного тиску (APCVD) – відбувається нагрівання прекурсора для створення тиску пари, яка транспортується потоком газу-носія через нагріту підкладку;
- процес за низького тиску (LPCVD) – використовується тиск пари прекурсорів, що є нижче атмосферного, для забезпечення перенесення парів у реакційну камеру;
- процес підсилений плазмою (PECVD) – умови аналогічні APCVD методу за участі плазми, що генерується в реакційній камері для покращення реакції прекурсорів;
- процес з використанням полум'я (FACVD) – застосовується аерозоль прекурсора, який вводиться в полум'я за допомогою газу-носія для активації та прискорення реакції;
- процес з використанням аерозолу (AACVD) – осадження з парової фази розчину прекурсора, який транспортується до підкладки у формі

аерозоллю з використанням інертного газу-носія. Після цього розчинник випаровується над нагрітою підкладкою;

- розпилювальний піроліз – модифікація методу осадження з парової фази, за якого тонкий струмінь розчину прекурсора, що подається стиснутим газом крізь форсунку, який наносить прекурсор (молекули металорганічних сполук) на поверхню підкладки для термічної реакції і утворення плівки [28,29].

Метод парогазового транспорту для синтезу наноструктур SnO_2 реалізується в інертній атмосфері за підвищених температур (до 1573 K) [30-37]. Як вихідні речовини застосовують нерозчинні солі стануму (II) [28], металорганічні сполуки стануму [30,31], металічний станум [32], стануму (II) оксид [33,34,35], суміш порошків вуглецю та стануму (IV) оксиду [38].

Серед прекурсорів синтезу стануму (IV) оксиду застосовуються: SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, стануму (II) β -дикетонат, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [30], стануму (II) 2-етилгексаноат [31] та ін. Структура стануму (IV) оксиду, який утворюється, може бути різноманітною – 1D (нанонитки, нанопояси, віскери), плівки та ін.

Стануму (IV) оксид можна також синтезувати без застосування методу осадження, попередньо обробивши прекурсор SnCl_2 органічними оксигеновмісними розчинниками, наприклад, етанолом або ацетоном [32].

Іноді як прекурсори отримання SnO_2 застосовується стануму (II) оксид та порошки стануму. Часто синтез проводять з використанням каталізаторів (Ag, Au та ін.), що підвищують вихід 1D структур. При цьому зі SnO отримують нанонитки з діаметром ~ 20 нм [33], а з металічного стануму, залежно від температури синтезу в межах $1023 \div 1273$ K – нанонитки з діаметром від $50 \div 60$ нм до $150 \div 200$ нм і довжиною від 200 нм до 16 мкм [34].

Без використання каталізаторів з SnO за температури 1323 K можна отримати широкий спектр 1D наноструктур (нанонитки, нанодроти, нанопояси) з діаметром $50 \div 200$ нм і довжиною $10 \div 100$ мкм [35]. Недоліком застосування SnO є те, що останній легко окиснюється на повітрі до SnO_2 . Це є перешкодою для більш широкого використання.

Слід зазначити, що у випадку використання суміші Sn і SnO, при зростанні температури синтезу до 1673 K діаметр і довжина наноструктур помітно зростають (до 350 нм кількох сотень мікрометрів відповідно) [36].

Виходячи з вищесказаного, всі представлені методи є перспективними для одержання наноструктур стануму (IV) оксиду. Проте, саме метод парогозового транспорту (метод CVD) заслуговує на особливу увагу, оскільки забезпечує високу продуктивність при відносній простоті апаратурного оформлення. Крім того, даний метод дозволяє отримувати монокристали SnO₂ контрольованої форми і різноманітної морфології з високим ступенем монокристалічності [34,36].

1.4 Напрямки підвищення чутливості шарів на основі SnO₂

У першу чергу підвищити чутливість SnO₂ можна змінюючи безпосередньо структуру самого матеріалу, це досягається методами та умовами синтезу. Це призведе до зміни складу поверхневих шарів, оскільки зміниться сорбція газів.

По-друге, допування хімічними елементами, вибір наступного залежить від самого напівпровідника, оскільки при виборі допанта необхідно керуватись типом провідності (п- чи н-) та характером допанта (донорний чи акцепторний). Також, одним з перспективних методів є використання композитів – зазвичай це тверді розчини з двох чи більше компонентів.

2 STARTUP ПРОЕКТ

Команда: співробітники кафедри ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» к.х.н. доцент. Донцова Т. А., магістр Жоров В.В., аспірант Нагірняк С. В., інженер кафедри мікроелектроніки Василієвич Ю. В.

Назва проекту: «Сенсори на основі 1D наноструктур SnO₂».

Короткий опис проекту: Розробка та поставлення на виробництво портативних напівпровідникових сенсорів на основі 1D наноструктур SnO₂.

Споживчі властивості товару: Функціональними показниками сенсорів детектувати та вимірювати вміст певних газів у повітрі, компактність.

Дослідження ринку (аналоги) : GGS 8000 T (Німеччина), SB-30-00 (Франція), MQ-3 (Росія), MQ 138 (Тайвань).

Дослідження конкурентного оточення: ООО "АналитХимАвтоматика" - Москва, ПАТ «ТЕРА» - Україна.

Маркетингова стратегія просування здійснюється по досвіду світової практики торгівлі товарами виробничого призначення за допомогою агентів по збуту, фірмою-виробником, оптовими дилерами, персоналом фірми-виробника.

Елементи фінансового плану:

- опис бізнес проекту: Виробництво портативних напівпровідникових сенсорів на основі 1D наноструктур SnO₂.
- опис товару: портативні напівпровідникові сенсори на основі 1D наноструктур SnO₂ складаються з асортименту:
портативні напівпровідникові сенсори для детектування і вимірювання вмісту ацетону.
- портативні напівпровідникові сенсори для детектування і вимірювання вмісту етилового спирту.

Маркетинг та комплектація сировиною виробництва забезпечується представництвами закордонних фірм Dow, АТ «Завод «Чувашкабель», НВП «Стеліт». Головними споживачами є ПрАТ Сверловантрацит, ПрАТ «ДТЕК

Павлоградвугілля», ПрАТ «Азот»,. Маркетинг є постійною поновлюваною роботою команди.

Фінансовий план: Річний план виробництва газоаналізаторів складає 500 шт/рік, прибуток складає 25% від вартості реалізованих сенсорів. В сумі 2 млн грн/рік. Частина прибутку у розмірі 25% піде на науково-дослідні роботи, 60% розподіляється на закупівлю комплектуючих, заробітні плати та інші елементи собівартості, а решта 15% - вкладникам.

Резюме: З досвіду міжнародної торгівлі товарами промислового призначення складно встановити ціну товару, адже це нестійка величина. Команда завжди здійснює аналіз ринку і виробництва сенсорів для того, щоб забезпечити функціональність, точність, швидкодію.

Презентація проекту інвестору:

Ідея проекту: інвестиційний вклад потрібен на завершення досліджень, виготовлення тестових зразків та поставлення продукції на виробництво. У випадку інвестування повернення вкладень здійснюється протягом двох років поступово та з виплатою винагороди.

Опис проблеми або можливості: Безпосередня необхідність чистого повітря для людини, оскільки деякі гази, навіть при мікроскопічних кількостях становлять загрозу для здоров'я та життя, а також опосередкована загроза, наприклад, при вибуху метану в шахті в середньому гине 50 чоловік.

Рішення: Використання газоаналізатора дозволить попередити нещасні випадки.

Конкурентом є ООО «БД Сенсорс РУС» - Москва. Згідно цінової політики ООО «БД Сенсорс РУС» - Москва та його транспортними витратами використання розроблених сенсорів на кафедрі ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» зменшуються в 23 рази при відповідному рівні чутливості.

Ринок: споживачами можуть бути підприємства газотранспортної, газовидобувної, хімічної, нафтопереробної, промисловостей.

Бізнес модель: Проведена розробка та поставлення продукції на виробництво напівпровідникових газоаналізаторів з річною потужністю 500 шт/рік, що дає змогу отримати річний прибуток 2 млн грн.

Маркетингова стратегія: Виробництво та збут технічних напівпровідникових газоаналізаторів, а також їх удосконалення, збільшення спектру аналізованих газів за рахунок введення нових допантів. Найближчим часом можливе збільшення кількості аналізованих газів.

Поточна ситуація: Проведена дослідження сенсорних властивостей напівпровідникових газоаналізаторів на основі 1D наноструктур SnO_2 .

Пропозиція інвестору: Протягом двох років інвестору повертаються інвестиційні вкладення у проект та поступово 15% від отриманого прибутку.

ВИСНОВКИ

1. На підставі літературних досліджень теоретично обґрунтовано необхідність отримання 1D структур та їх допування для одержання чутливих газових сенсорів.
2. Показано, що за допомогою CVD-методу отримується 0D та 1D наноструктур SnO_2 з середнім розміром 100-200 нм. Для отримання чистого 1D частинок SnO_2 необхідно додаткове його відділення від суміші.
3. Встановлено, що в результаті допування поверхні стануму (IV) оксиду аргентуму нітратом утворюється металічний аргентум. Досліджено оптичні властивості отриманих недопованих та допованих аргентумом порошків SnO_2 та визначено їх ширину забороненої зони. Виявлено, що значення останніх знижується при збільшенні допantu в станума (IV) оксиді (від 4,2 еВ до 3,85 еВ).
4. Розроблено конструкцію сенсора та схему установки для вимірювання електричних та сенсорних властивостей нанодисперсних напівпровідникових оксидів металів.
5. Виявлено, що при допуванні 1D наноструктур SnO_2 питомий опір зростає, а при модифікації аргентумом на 10 і більше відсотків відбувається виродження напівпровідника.
6. Показано, як доповані, так і недоповані 1D наноструктури SnO_2 проявляють чутливість до парів ацетону, при цьому максимальна чутливість відбувається за температур 140-160 °С.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pan J. SnO₂ Nanostructures and its Applications [Text] / J. Pan, S. Mathur // Journal of Nanotechnology, 2013. – Vol. 2013. – 15 p.
2. Рябцев С.В. Сенсорные свойства нанонити диоксида олова по отношению к аммиаку [Текст] / С.В. Рябцев, Э.П. Домашевская, Д.А. Шапошник // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011. – Том 14. – № 2. – С. 239—242.
3. Онопко М. В. разработка топологии сенсорного элемента на основе диоксида олова для газовой сенсорики [Текст] / М.В. Онопко, С. Н. Михайлов, П. Е. Воронов // Материалы. IV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Научный потенциал студенчества в XXI веке". Ставрополь, 2010. – Том 1. – 582 с.
4. Zhang Y. Control of catalytic reactions at the surface of a metal oxide nanowire by manipulating electron density inside it [Text] / Y. Zhang, A. Kolmakov, S. Chretien et. al. // Nano Letters, 2004. – Vol. 4. – № 3. – P. 403–407.
5. Arbiol J. Metal Additive Distribution in TiO₂ and SnO₂ Semiconductor Gas Sensor Nanostructured Materials: dissertation for graduate Doctor of physical science. Electronica Department, 2001 – 106 p.
6. Rozati S.M. Study on surface morphology of nanoscale structure of pure and zinc-doped tin oxide uniform thin films [Text] / S. M. Rozati, E. Shadmani // Surf. Interface Anal., 2010. - № 42. – P. 1160–1162.
7. Jarzebski Z.M. Physical Properties of SnO Materials [Text]. Journal of electrochemical society, 1976. – Vol. 123. – № 7. – P. 199–205.
8. Smritimala S. Optical properties of SnO₂ nanoparticles [Text] / S. Smritimala, A. Kumar // Indian J. Phys., 2010. – № 87(9). – P. 1211–1221.
9. Chiu H.C. Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol [Text] / H.C. Chiu, C.S. Yeh // J. Phys. Chem., 2007. – № 111. – P. 7256–7259

10. Gnanam S. Anionic, cationic and nonionic surfactants – assisted hydrothermal synthesis of tin oxide nanoparticles and their photoluminescence property [Text] / S. Gnanam, V. Rajendran // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2010. – Vol. 5. – № 2. – P. 623 – 628.
11. He Q. Hydrothermal synthesis of different 3D SnO₂ nanostructures and their gas-sensing properties [Text] / Q. He, W. Zeng, M. Wu // J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 2013. – № 24. – P. 2390–2397.
12. Farrukh M.A. Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods [Text] / M.A. Farrukh, B.T. Heng, R. Adnan // Turk. J. Chem., 2010. – № 34. – P. 537 – 550.
13. Tan L. Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties [Text] / L. Tan, L. Wang, Y. Wang // Journal of Nanomaterials, 2011. – Vol. 2011. – № 1. – P. 1–10.
14. Pal U. Gram-scale synthesis of highly crystalline, 0-D and 1-D SnO₂ nanostructures through surfactant-free hydrothermal process [Text] / U. Pal, M. Pal, R. Zeferino // J. Nanopart. Res., 2012. – № 3. – P. 1–10.
15. Trung Khuc Q. The influence of hydrothermal temperature on SnO₂ nanorod formation [Text] / Q. Trung Khuc, X. Vu, D. Dang et. al. // Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology, 2010. – № 1. – P. 1–5.
16. Румянцева Н.М. Синтез и исследование нанокомпозитов на основе полупроводниковых оксидов SnO₂ и WO₃ [Текст] / М. Н. Румянцева, М. Н. Булова, Д. А. Чареев и др. // Вестн. Моск. Ун-та, 2001. – № 2. – Т. 42. – С. 348–355.
17. Suryakanth J. Functionalisation of MWCNT with SnO₂ through sol-gel route [Text] / J. V. Suryakanth H. Arivazhagan, M. Manonmani et. al. // Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 2011. – Vol. 3. – № 2. – P. 31 – 38.
18. Иванов В.В. Получение порошков SnO₂ разложением термически нестабильных соединений [Текст] / В.В. Иванов, И.А. Сидорак, А.А. Шубин и др. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2010. – Vol. 3. – № 2. – P. 189-213.

19. Gong J. Micromachined Nanocrystalline Silver Doped Tin Oxide Hydrogene Sulphide Sensor [Text] / J. Gong, Q. Chen, M. Lian et. al. // NSTI-Nanotech, 2005. – Vol. 2. - № 4. – P. 301–305.
20. Barsan N. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity [Text] / N. Barsan, U. Weimar // J. Phys.: Condens. Matter, 2003. – № 15. – P. 813–839.
21. Wang Y. One-dimensional SnO₂ nanostructures: facile morphology tuning and lithium storage properties [Text] / Y. Wang, M. Wu¹, Z. Jiao et. al. // Nanotechnology, 2009. – № 20. – P. 1–8.
22. Wang Y. A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO₂ Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions [Text] / Y. Wang, X. Jiang, Y. Xia // J. Am. Chem. Soc., 2003. – № 125. – P. 16176-16177.
23. Dan Y. Chemical gas sensors based on nanowires [Text] / Y. Dan, S. Evoy, A. T. Charlie Johnson // J. Am. Chem. Soc., 2005. – № 14. – P. 15476-15479.
24. Shi J.B. Synthesis and characterization of single-crystalline zinc tin oxide nanowires [Text] / J.B. Shi, P. Wu, H. Lin // Nanoscale Research Letters, 2014 – № 9. – P. 1–6.
25. Kolmakov A. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors [Text] / A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng et. al. // Adv. Mater., 2003. – Vol.15. – № 2. – P. 997–1000.
26. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. – 496 с.
27. Сыркин В.Г. Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов. М.: Наука, 1990. – 192 с.
28. Waugh M.R. The Synthesis, Characterisation and Application of Transparent Conducting Thin Films: dissertation for graduate Doctor of engineering. University College London, 2011. – 251 p.
29. Feng S. New strategies in metal oxide nanowire based gas sensors: dissertation for graduate Doctor. Barselona University, 2013. – 150 p.

30. Sundqvist J. CVD of Epitaxial SnO₂ Films by the SnI₄/O₂ Precursor Combination [Text] / J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Harsta // Chemical Vapor Deposition, 2004. – Vol. 10. – № 2. – P. 77–82.
31. Liu Y. A Highly Sensitive and Fast-Responding SnO₂ Sensor Fabricated by Combustion Chemical Vapor Deposition [Text] / Y. Liu, E. Koep, M. Liu // Chem. Mater., 2005. – № 17. – P. 3997–4000.
32. Sawada Y. Highly-conducting indium–tin-oxide transparent films fabricated by spray CVD using ethanol solution of indium (III) chloride and tin (II) chloride [Text] / Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki et. al. // Thin Solid Films, 2002. – № 409. – P. 46–50.
33. Mondal S.P. Temperature dependent growth and optical properties of SnO₂ nanowires and nanobelts [Text] / S.P. Mondal, S.K. Ray, J. Ravichandran et. al. // Bull. Mater. Sci., 2010. – Vol. 33. – № 4. –P. 357–364.
34. Wang B. Growth mechanisms of SnO₂/Sn nanocables [Text] / B. Wang, Y. Yang, G. Yang // Nanotechnology, 2006. – № 17. – P. 4682–4688.
35. Bongani S. Self-Catalytic Growth of Tin Oxide Nanowires by Chemical Vapor Deposition Process [Text] / S. Bongani, F. Gerald, D.E. Motaung et. al. // Journal of Nanomaterials, 2013. – Vol . 2013. – 8 p.
36. Pan J. One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications Hindawi Publishing Corporation [Text] / J. Pan, H. Shen, S. Mathur // Journal of Nanotechnology, 2012. – Vol. 2012. – 12 p.
37. Dee C. The growth of pine-leaf-like hierarchical SnO₂ nanostructures [Text] / C. Dee, T. Tiong, B. Varghese et. al. // Journal of Experimental Nanoscience, 2013. – № 9. – P. 913 –921.
38. Nguyen P. Epitaxial Directional Growth of Indium-Doped Tin Oxide Nanowire Array [Text] / P. Nguyen, T. Ng, J. Kong et. al. // Nano letters, 2003. – Vol. 3. – №7. – P. 925-928.
39. Johari A. Growth, characterization and I-V characteristics of tin oxide (SnO₂) nanowires [Text] / A. Johari, M. C. Bhatnagar, V. Rana // Adv. Mat. Lett., 2012. – № 3(6). – P. 515-518.

40. Кузнецова С.А. Структура и состояние поверхности нанooksида олова (IV), полученного микроволновым нагревом гидратированного оксида олова (II) [Текст] / С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Ползуновский вестник, 2009. – № 3. – С. 282–285.
41. Babar A.R. Electrical and dielectric properties of co-precipitated nanocrystalline tin oxide / A.R. Babar, S.S. Shinde, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure // Journal of alloys and compounds, 2010. – V.505. – P. 743-749.
42. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А. А. Давыдов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 240 с.
43. Wladimirsky A. Vibrational spectra of tin (II) oxalate [Text] / A. Wladimirsky, D. Palacios, M.C. D`Antonio et al. // Elsevier: Spectrochimica Acta Part A, 2010. – V. 77. – P. 334 – 335.
44. Sutichai C. Nanocrystalline SnO₂:F Thin Films for Liquid Petroleum Gas Sensors [Text] / C. Sutichai // Sensors, 2011. – V. 11. – P. 7127-7140.
45. Vinoth V. SnO₂-decorated multiwalled carbon nanotubes and Vulcan carbon through a sonochemical approach for supercapacitor applications [Text] / V. Vinoth, J.Wu Jerry, M.A.Abdullah et.al. // Ultrasonics Sonochemistry, 2016. – V. 26. – P 205 – 212.
46. Naje A. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles [Text] / A. Naje, A. Norry, A.M. Suhail // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2013. – Vol. 2. – № 12. – P. 7068–7072.
47. Agekyan V.T. SnO₂ solid thin films [Text]. Phys. Status Solidi, 1977. – Vol. 43. – № 1. – P. 11–42.
48. Wang Y. Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires [Text] / Y.Wang, I.Ramos et. al. // J.Appl. Phys., 2007. – № 102. – P. 1–7.
49. Liu C.M. Fabrication and characterization of wire-like SnO₂ [Text] / C.M. Liu, X.T. Zu, Q.M. Wei et al. // Journal of physics D: applied physics, 2006. – № 39. – P. 2494–2497.
50. Gnanam S. Anionic, cationic and nonionic surfactants-assisted hydrothermal synthesis of tin oxide nanoparticles and their photoluminescence property [Text] / S.

Gnanam, V. Rajendran et. al. // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2010. – Vol. 5. – № 2. – P. 623–628.