НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

"На правах рукопису" УДК 546.814-31+546.05+661.11

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 8.05130101 – Хімічні технології неорганічних речовин

на тему: Синтез та характеризація монокристалічних наноструктур стануму (IV) оксиду

Студент групи ХН – 41м	Люц Вікторія Анатоліївна	
<u> </u>	1	(підпис)
Науковий керівник	<u>к.х.н., доц. Донцова Т.А</u> .	(підпис)
Рецензент	<u>канд. фізмат. наук,</u> <u>ст. наук. співробітник Ін-ту</u> металофізики НАН України, Перекос А Е	
	<u>Heperot A.L.</u>	(підпис)
	Засвідчую, що у цій магістерс запозичень з праць інших авто посилань.	ькій дисертації немає орів без відповідних

Студент ____

(підпис)

Київ – 2016

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Факультет <u>хіміко-технологічний</u> Кафедра <u>технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології</u> Освітньо-кваліфікаційний рівень <u>магістр</u> Напрям підготовки <u>6.051301 Хімічна технологія</u> Спеціальність <u>8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин</u>

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри ТНР та ЗХТ

Толстопалова Н.М.

(підпис)

""" 2016 p.

ЗАВДАННЯ

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

<u>Люц Вікторії Анатоліївні</u>

1. Тема дисертації Синтез та характеризація монокристалічних наноструктур стануму (IV) оксиду

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

затверджені наказом по університету від "08" квітня 2016 року № 1314 с.

2. Строк подання студентом дисертації <u>07 червня 2016 р.</u>

3. Об'єкт дослідження – нанодисперсні матеріали на основі стануму (IV) оксиду.

4. Предмет дослідження – <u>параметри газотранспортного синтезу</u> монокристалічного нанодисперсного стануму (IV) оксиду; фізико-хімічні властивості допованого й недопованого стануму (IV) оксиду.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: <u>теоретично обґрунтувати вибір методу</u> синтезу стануму (IV) оксиду; розробити лабораторний стенд для реалізації CVD методу; напрацювати зразки нанодисперсного стануму (IV) оксиду обраним методом за різних умов (прекурсори, температура, дозування кисню) та дослідити їх морфологію та фізико-хімічні властивості; встановити вплив допування металічним аргентумом на опто-електричні властивості SnO₂.

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

7. Перелік публікацій: 2 статті, 1 стаття прийнята до публікації, подано заявку на корисну модель України, 9 тез доповідей на міжнародних конференціях.

8. Дата видачі завдання 01 лютого 2016 р.

№ 3/П	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів	Примітка
1		роооти	
2	Обґрунтування і вибір теоретичних та експериментальних	1.02 - 14.02 15.02 - 21.02	
3	Синтез та лослілження прекурсору стануму (II) оксалату	22.02 - 28.02	
4	Відпрацювання методики синтезу зразків стануму (IV)	29.02 - 13.03	
	оксиду за різних умов синтезу		
5	Рентгенофазовий аналіз зразків стануму (IV) оксиду	14.03 - 20.03	
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	
9	Визначення питомої площі поверхні зразків	2.05 - 11.05	
10	Розробка технологічної схеми синтезу стануму (IV)	12.05 - 22.05	
	оксиду		
11	Оформлення магістерської дисертації	23.05 - 5.06	
12	Рецензування магістерської дисертації	6.06 - 12.06	
13	Попередній захист	13.05 - 21.05	

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Магістрант

(підпис)

Люц В.А.

Науковий керівник роботи

(підпис)

Донцова Т.А.

3

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 113 стор., 32 рис., 15 табл., 85 посилань, 4 додатки.

Напівпровідникові матеріали є перспективними для застосування у мікро- і нанооптоелектронних перетворювачах та сенсорних елементах, оскільки володіють рядом унікальних властивостей: мініатюрність, висока термічна 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».

Мета роботи – визначити умови синтезу нанокристалів стануму (IV) оксиду різної морфології CVD методом; дослідити фізико-хімічні властивості допованих та недопованих наноструктур стануму (IV) оксиду. Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі: теоретично обґрунтувати вибір методу синтезу стануму (IV) оксиду; розробити лабораторний стенд для реалізації CVD методу; напрацювати зразки нанодисперсного стануму (IV) оксиду обраним методом за різних умов (прекурсори, температура, дозування киссню) та дослідити їх морфологію та фізико-хімічні властивості; встановити вплив допування металічним аргентумом на опто-електричні властивості SnO₂.

Об'єкти дослідження – нанодисперсні матеріали на основі стануму (IV) оксиду.

Предмет дослідження – параметри газотранспортного синтезу монокристалічного нанодисперсного стануму (IV) оксиду; фізико-хімічні властивості допованого й недопованого стануму (IV) оксиду.

Методи дослідження. Для дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків стануму (IV) оксиду використовували сучасні методи:

рентгенівські методи аналізу, рентгенофлуоресцентний аналіз, скануючу та просвічуючу електронну мікроскопію, інфрачервону спектроскопію, метод ізотермічної адсорбції/десорбції азоту; для визначення оптичних властивостей стануму (IV) оксиду використовували спектральний та люмінесцентний аналізи.

Новизна роботи – запропоновано метод синтезу 1D наноструктур стануму (IV) оксиду зі стануму (II) оксалату CVD методом; встановлені умови отримання монокристалічних наночастинок стануму (IV) оксиду різної морфології в процесі газотранспортного синтезу.

Розроблено лабораторний стенд реалізації СVD методу. Визначено мінімальну температуру термообробки прекурсору стануму (IV) оксиду, за якої утворюється чиста фаза стануму (IV) оксиду. Встановлено вплив типу прекурсору, складу газу-носія та температури синтезу на розмір і морфологію наночастинок стануму (IV) оксиду. Отримані зразки монокристалічних структур стануму (IV) оксиду досліджено фізико-хімічними методами. Проведено допування зразків стануму (IV) оксиду аргентумом та розглянуті його оптико-електричні характеристики.

На підставі роботи опубліковано 2 статті в наукометричних виданнях, 1 стаття прийнята до публікації в міжнародний журнал (NanoScale Research Letters); опубліковано 9 тез доповідей на міжнародних конференціях, подано заявку на корисну модель України.

За результатами роботи була представлена наукова робота «Синтез, характеризація і властивості наноструктур стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом» на Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт у галузі «Хімічні технології», яка отримала диплом III ступеня.

НАНОСТРУКТУРНИЙ СТАНУМУ (IV) ОКСИД, СVD МЕТОД, СТАНУМУ (II) ОКСАЛАТ, 1D СТРУКТУРИ, ДОПУВАННЯ, ШИРИНА ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ

ABSTRACT

Explanatory note: 113 p., 32 fig., 15 tab., 85 references, 4 additions.

Semiconductor materials are promising for use in micro and nanooptoelectronic converters and sensor elements because they have a number of unique properties: diminutiveness, high thermal stability and low power inputs. The use of semiconductor materials in gas sensors, designed to detect hazardous and / or toxic gases and air quality control in order to create safe conditions for human activities today is extremely urgent and necessary task for researchers.

Master's thesis carried out at the Department of Technology inorganic substances and general chemical technology the National Technical University of Ukraine "KPI" within the scientific research department "Synthesis of nanodispersed metal oxides for specific application areas."

Purpose - determine synthesis conditions of nanocrystals tin (IV) oxide with different morphology by CVD method; investigate physical and chemical properties doped nanostructures and not doped tin (IV) oxide. It's necessary to solve the following problem to achieve the goal: theoretically justify the choice of synthesis tin (IV) oxide; develop laboratory stand for realization CVD method; accumulate nanodispersed tin (IV) oxide samples by CVD method under different conditions (precursors, temperature, oxygen dosing) and investigate their morphology and physico-chemical properties; determine effect of doping of metallic silver on opto-electrical properties SnO₂.

Objects of research - nanodispersed materials based on tin (IV) oxide.

Subject of research - parameters of gas transport synthesis monocrystalline nanodispersed tin (IV) oxide; physical and chemical properties of doped and not doped tin (IV) oxide.

Research methods. Modern methods were used to study physical and chemical properties of tin (IV) oxide samples: X-ray methods of analysis, roentgen-fluorescence analysis, scanning and transmission electron microscopy, IR spectroscopy, the method of isothermal adsorption / desorption of nitrogen, to determine optical properties of tin (IV) oxide spectral and luminescent analysis were used.

The novelty of the work is the method of synthesis of 1D nanostructures tin (IV) oxide from tin (II) oxalate by CVD method was proposed; the conditions of obtaining single-crystal nanoparticles tin (IV) oxide of different morphology in the gas transport synthesis were established.

Laboratory stand of realization of CVD method was developed. Minimal temperature of heat treatment of tin (IV) oxide precursors which forms pure phase of tin (IV) oxide was determined. The influence of the precursor type, composition of carrier gas and the synthesis temperature on the size and morphology of tin (IV) oxide nanoparticles was set up. Samples of tin (IV) oxide single-crystal structures were investigated by physical and chemical methods. It was conducted doping of tin (IV) oxide samples by silver and considered its optical-electrical characteristics.

On the basis of the work 2 articles are published in the scientometric publications, 1 article is accepted for publication in an international journal (NanoScale Research Letters); 9 abstracts are published at international conferences, an application is filed for a useful model of Ukraine.

The results of the research work has been presented "Synthesis, characterization and properties of nanostructures tin (IV) oxide obtained by CVD method" in Ukrainian competition of student research works in the field of "Chemical Technology", which received the third degree diploma.

NANOSTRUCTURED TIN (IV) OXID, CVD METHOD, TIN (II) OXALATE, 1D STRUCTURES, DOPING, BANDGAP

Пе	релік скорочень10					
Bc	гуп11					
1	Сучасний стан проблеми13					
1	1.1 Кристалохімія і фізико-хімічні властивості стануму (IV) оксиду13					
]	1.2 Методи синтезу наноструктур SnO ₂					
	1.2.1 Синтез з рідкої фази15					
	1.2.2 Синтез з газової фази16					
]	.3 Області застосування стануму (IV) оксиду20					
	1.3.1 Чутливі шари газових сенсорів20					
	1.3.2 Інші застосування23					
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 Синтез стануму (IV) оксиду з додаванням кисню до газу-носія Ошибк	a!				
	Закладка не определена.					
	2.2.4 Визначення оптичних властивостей Ошибка! Закладка не определен	a.				
	2.2.5 Визначення електричних характеристик Ошибка! Закладка	не				
	определена.					
	2.2.6 Визначення питомої площі поверхні Ошибка! Закладка не определен	ia.				
	2.2.7 Допування аргентумом стануму (IV) оксидуОшибка! Закладка	не				
	определена.					
	2.3 Методи дослідження Ошибка! Закладка не определена.					
	2.3.1 Рентгенівські методи дослідження Ошибка! Закладка не определена	•				
	2.3.2 Рентгенофлуоресцентний аналіз. Ошибка! Закладка не определена.					
	2.3.3 Електронна мікроскопія Ошибка! Закладка не определена.					
	2.3.4 Інфрачервона спектроскопія Ошибка! Закладка не определена.					

3MICT

Стор.

3 Основні аспекти синтезу стануму (IV) оксиду**Ошибка! Закладка не** определена.

3.1 Фазовий склад зразків стануму (II) оксалату Ошибка! Закладка не определена.

3.2 Структура і морфологія стануму (II) оксалату Ошибка! Закладка не определена.

Стор.

3.3 Дослідження фазового складу порошків, отриманих розкладанням стануму (II) оксалату...... Ошибка! Закладка не определена.

3.4 Питома площа поверхні стануму (IV) оксиду Ошибка! Закладка не определена.

3.5 Вплив типу прекурсору та температури на морфологію та структуру отриманих порошків стануму (IV) оксиду **Ошибка! Закладка не определена.**

3.6 Вплив складу газового середовища на морфологію SnO₂**Ошибка! Закладка** не определена.

3.7 Вплив часу проведення синтезу на морфологію 1D SnO₂**Ошибка! Закладка** не определена.

3.8 Вплив температури на товщину 1D структур стануму (IV) оксиду**Ошибка!** Закладка не определена.

3.9 Вплив технологічних особливостей синтезу на вихід 1D SnO₂ Ошибка! Закладка не определена.

3.10 Порівняння характеристик ниткоподібного та нанорозмірного SnO₂ Ошибка! Закладка не определена.

4 Характеристики допованого аргентумом нанорозмірного стануму (IV) оксиду...... Ошибка! Закладка не определена.

4.1 Фазовий та хімічний склад допованих порошків стануму (IV) оксиду

Ошибка! Закладка не определена.

5 Оптичні та електричні власивості стануму (IV) оксиду**Ошибка! Закладка не** определена.

5.1 Оптичні властивості порошків і розрахунок ширини забороненої зони **Ошибка! Закладка не определена.**

5.1.1 Оптичні властивості порошків SnO₂, синтезованих з додаванням кисню в газ-носій...... Ошибка! Закладка не определена.

5.1.2 Оптичні властивості допованих порошків SnO₂**Ошибка! Закладка не определена.**

5.2 Електричні характеристики допованих порошків SnO₂**Ошибка! Закладка** не определена.

6 Запропонована схема технологічного процесу	и од	ержання	
нанорозмірного стануму (IV) оксиду Ошибка! Заклад	ка не с	определена	l•
Висновки	•••••	2	9
Список використаних джерел		3	1
Додатки	•••••	40	0
Додаток А Стандартні картки JCPDS Ошибка! Заклад	цка не (определена	l•
Додаток Б Ізотерми адсорбції стануму (IV) оксиду Ошибка!	Зак	кладка	не
определена.			
Додаток В Публікацій за темою магістерської дисертації Оши	ібка!	Закладка	не
определена.			
	5.mal [

Додаток Г Дипломи за участь у конкурсі та конференції **Ошибка!** Закладка не определена.

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.

РФА – рентгенофазовий аналіз.

РФлА – рентгенофлуоресцентний аналіз.

РСА – рентгеноструктурний аналаз.

СЕМ - скануюча електронна мікроскопія.

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія.

ФЛ – фотолюмінесценція.

ПНП – прозорі напівпровідникові покриття.

ЛЙБ – літій-йонні батареї.

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 vнiкальних функціональних властивостей особливий інтерес викликає SnO₂. Стануму (IV) оксид є напівпровідником n-типу з шириною забороненої зони 3,6 eB за температури 300 К. 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 SnO₂ у вигляді нанорозмірних порошків та тонких плівок, ниток, волокон та стрижнів, які зможуть стати основою для значного покращення характеристик приладів та їх здешевлення.

Відомо, що морфологія, а відтак і властивості наноструктур SnO₂ багато в чому залежать від способу їх синтезу та типу прекурсора. Метод отримання також кристалічність впливає на розмір частинок. чистоту та матеріалів. Найпоширенішими методами одержання нанодисперсного SnO₂ є хімічне осадження з рідкої фази, золь-гель метод, гідротермальний синтез та хімічне осадження з газової фази (CVD-метод). Основною перевагою хімічного осадження та золь-гель методу є простота реалізації процесів. Однак їх вагомий недолік полягає в неможливості одержання монокристалічних частинок. Гідротермальний синтез дозволяє отримувати монокристали, але апаратурне оформлення цього методу є досить коштовним та складним. Найбільш, на наш погляд, перспективним варіювати розмірами CVD-метод, який дозволяє частинок більш € В контрольованих умовах, отримувати монокристалічні частинки різної 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 визначити умови синтезу нанокристалів стануму (IV) оксиду різної морфології CVD методом; дослідити фізико-хімічні властивості допованих та недопованих наноструктур стануму (IV) оксиду.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

1.1 Кристалохімія і фізико-хімічні властивості стануму (IV) оксиду

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} (P4₂ / mnm), що відповідає номеру 136 стандартного списку груп симетрії кристалів. Схематична структура стануму (IV) оксиду наведена на рисунку 1.1.



Рисунок 1.1 – Структура елементарної комірки SnO₂ [1].

Елементарна комірка стануму (IV) оксиду містить 6 атомів (2 атоми стануму і 4 атоми оксигену). 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 Sn⁴⁺ знаходяться в елементарній комірці в положеннях (0, 0, 0) і ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$), а атоми оксигену (O^{2–}) – в положеннях ±(u, u, 0) та ±($\frac{1}{2}$ + u, $\frac{1}{2}$ - u, $\frac{1}{2}$), де параметр и приймає значення 0,307. Параметри кристалічної гратки SnO₂: a=b=4,7382 Å, c=3,1871 Å зі спів-відношенням с/а = 0,6726 [1, 2].

Недопований SnO₂ є напівпровідником *n*-типу з шириною забороненої зони 3,6 eB за температури 300 К [3,4]. Чистий SnO₂ має низький електричний опір і високу оптичну прозорість у видимому діапазоні електромагнітного спектру.

SnO₂ – 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. SnO₂ розчиняється в сильних основах з утворенням станнатів [5].

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). Основна форма виділення каситериту – кристалічна, також часто утворює криптокристалічні та коломорфні виділення і накопичення, голчасті, радіально-променисті агрегати. Каситерит зустрічається у вигляді включень в інших мінералах, у вигляді акцесорного мінералу в породах і рудах, у вигляді суцільних або вкраплених рудах.

В каситериті майже постійно присутні домішки. В багатьох випадках, особливо в каситеритах з пегматитових родовищ, виявляються Fe₂O₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, MnO, FeO, зрідка ZrO₂ та WO₃. Всі ці зновалентні метали, подібно тому як це зустрічається в деяких різновидах рутилу, по всій вірогідності присутні у вигляді ізоморфних домішок. Каситеритові руди були головним джерелом стануму впродовж всієї давньої історії і залишаються найголовнішим джерелом стануму сьогодні.

1.2 Методи синтезу наноструктур SnO₂

Розробка методів синтезу наноструктур SnO₂ є одним з основних напрямків у галузі нанонауки і нанотехнології. 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 [6].

1.2.1 Синтез з рідкої фази

Гідротермальний метод полягає в нагріванні водних розчинів реагентів за підвищеної температури (зазвичай до 573 К). Гідротермальний синтез проводять в автоклавах, частіше футерованих тефлоном, об'ємом 50÷300 см³. 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 [7-9]. Даний метод дозволяє отримувати наночастинки SnO₂ діаметром 5÷50 нм [8-12] та нанострижні діаметром 100÷300 нм і довжиною 100÷300 нм [13]. 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 SnO₂ в водному та спиртово-водних середовищах. Як прекурсори для одержання наноструктур SnO₂ використовують стануму (IV) хлорид [14-18]. 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 однорідності матеріалів чистоті, структури по складу та i створити високорозвинену поверхню газочутливого шару.

За допомогою способу золь-гель технології одержують нановолокна стануму (IV) оксиду з середнім діаметром в діапазоні 100÷300 нм та довжиною понад 10 мкм [19,20].

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 негативною шаблону. Також, темплантний метод комбінують із методами електроосадження, золь-гель технологією і хімічним осадженням з парової фази [21].

Метод темплантного синтезу дозволяє одержувати нановолокна SnO₂ діаметром від 50 до 200 нм, довжиною до 50 мкм і товщиною стінки від 13 нм [22] та нанодроти діаметром до 8 нм [23]. До недоліків темплантного методу можна віднести м'які умови обробки, що характеризуються слабкою рушійною силою осадження матеріалу, тому процес одержання наноструктур методом темплатного синтезу є довготривалим.

1.2.2 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÷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 [24].

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 [25].

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 [26].

Основні види CVD-методу:

 процес за атмосферного тиску (APCVD) – відбувається нагрівання прекурсора для створення тиску пари, яка транспортується потоком газуносія 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 аерозолю (AACVD) осадження з парової фази розчину прекурсора, який транспортується до підкладки у формі аерозолю 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 [26,27].

Метод парогазового транспорту для синтезу наноструктур SnO₂ реалізується в інертній атмосфері за підвищених температур (до 1573 К) [28-35]. Як вихідні речовини застосовують нерозчинні солі стануму (II) [28], металорганічні сполуки стануму [28,29], металічний станум [30], стануму (II) оксид [31,32,33], суміш порошків вуглецю та стануму (IV) оксиду [34-37].

Серед прекурсорів синтезу стануму (IV) оксиду застосовуються: SnCl₄, Sn(CH₃)₄, Sn(C₄H₉)₄, стануму (II) β -дикетонат, Sn(CH₃COO)₂ [28], стануму (II) 2етилгексаноат [29] та ін. Структура стануму (IV) оксиду, який утворюється, може бути різноманітною – 1 D (нанонитки, нанопояси, віскери), плівки та ін. Стануму (IV) оксид можна також синтезувати без застосування методу осадження, попередньо обробивши прекурсор SnCl₂ органічними оксигеновмісними розчинниками, наприклад, етанолом або ацетоном [30].

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 [31], а з металічного стануму, залежно від температури синтезу в межах 1023÷1273 К – нанонитки з діаметром від 50÷60 нм до 150÷200 нм і довжиною від 200 нм до 16 мкм [32].

Без використання каталізаторів з SnO за температури 1323 К можна отримати широкий спектр 1D наноструктур (нанонитки, нанодроти, нанопояси) з діаметром 50÷200 нм і довжиною 10÷100 мкм [33]. Недоліком застосування SnO є те, що останній легко окиснюється на повітрі до SnO₂. Це є перешкодою для більш широкого використання.

Слід зазначити, що у випадку використання суміші Sn i SnO, при зростанні температури синтезу до 1673 К діаметр і довжина наноструктур помітно зростають (до 350 нм кількох сотень мікрометрів відповідно) [34].

Цікавим є метод отримання розгалужених гілчастих наноструктур SnO₂. В якості прекурсора обиралися SnO₂ та графіт у співвідношенні 1:1. Останній виступав у ролі відновника, завдяки чому відбувалася перекристалізація SnO₂ [35]. За такого ж співвідношення в присутності допанта In та каталізатора Au утворюються нанонитки що мають діаметр ~86 нм і довжину ~2,5 мкм [36], а при зростанні співвідношення SnO₂:графіт до 4:1 за температури 1373 К в присутності аналогічного каталізатора отримуються нанонитки з діаметром ~40 нм і довжиною ~50 мкм [37]. Зростання ж масового вмісту графіту в суміші зі SnO₂ до значення 1:2 призводить до одержання нанониток стануму (IV) оксиду діаметром 30÷150 нм і довжиною кілька мкм [38].

Виходячи з вищесказаного, всі представлені методи є перспективними для одержання наноструктур стануму (IV) оксиду. Проте, саме метод парогазового 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 [32,34].

1.3 Області застосування стануму (IV) оксиду

Стануму (IV) оксид, який має ряд унікальних властивостей, знаходить застосування в багатьох галузях, а саме як чутливі шари газових сенсорів, каталізатори, анодні матеріали для літій-йонних акумуляторів, прозорі електроди, оптоелектронні прилади [39], кераміка для високопродуктивних і мікроелектронних компонентів [40], тощо.

Особливий інтерес представляє SnO₂ в нанодисперсному стані, в якому його властивості проявляються більшою мірою порівняно з частинками більшого розміру.

Залежно від методу та умов синтезу можна отримати наноструктури різних типів: наночастинки, нанодроти, нанострижні, нанопояси, порожнисті та шаруваті наноструктури [40,41].

1.3.1 Чутливі шари газових сенсорів

Газові сенсори на основі наноструктур SnO_2 є перспективними для детектування різних видів молекул газів та парів. 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 [42].

Наночастинки стануму (IV) оксиду досить чутливі до різних поверхневих впливів. Наприклад, адсорбція кисню в зарядженій формі на напівпровідникових структурах SnO₂ призводить до збіднення електронами приповерхневих шарів на величину радіуса Дебая, яка для SnO₂ становить порядку 10÷100 нм [43]. У випадку нанокристалів нитчастої форми товщина ниток має порядок, аналогічний дебаївському радіусу, тому сенсорний ефект в нанонитках буде виражений достатньо сильно. Адсорбція кисню та інших окисників може суттєво змінювати електрофізичні характеристики матеріалу, оскільки електропровідність забезпечується центральною областю достатньо тонкої нитки.

Зазвичай стануму (IV) оксид характеризується дефіцитом кисню. Кисень випаровується з гратки у вигляді газу, що призводить до утворення кисневих вакансій та електронів. У випадку прожарювання стануму (IV) оксиду за температур 573÷673 К, кисень з атмосфери адсорбується на поверхні SnO₂ 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 [42]. При цьому утворюється область просторового заряду і зміна концентрації носія заряду в приповерхневому шарі [44]. В даному випадку утворюється три види хемосорбованого оксигену: O_2^- , O^- і O^2- . Механізм хемосорбції кисню на SnO₂ можна описати наступними реакціями [44]:

$$O_{2 ras} + e^- \to O_{2 agc}^- (350 - 420 \text{ K});$$
 (1.1)

$$0_{2 \text{ agc}}^- + e^- \to 20_{\text{agc}}^- (420 - 530 \text{ K});$$
 (1.2)

$$O_{adc}^- + e^- \to O_{adc}^{2-} (570 - 770 \text{ K}).$$
 (1.3)

Під час хемосорбції кисню на SnO₂ електрони з донорних рівнів в області просторового заряду захоплюються хемосорбованими кисневими вакансіями поверхні, де реалізуються перші дві форми хемосорбції оксигену (рівняння 1.1-1.2). При підвищенні температури перша хемосорбована форма на поверхні напівпровідника O_2^- переходить в стан O^- . Хемосорбований оксиген у формах O^- утворює нові, більш глибокі, порівняно з O_2^- центри захоплення електронів. Таким чином, збільшення опору SnO₂ зі збільшенням температури обумовлено переходом від однієї форми хемосорбції оксигену до іншої.

Якщо в атмосфері присутній СО, то він окиснюється адсорбованим киснем до СО₂, змушуючи електрони повернутися в кристал SnO₂. Це значною мірою підвищує електропровідність. Отже, можна детектувати СО за зменшенням

електричного опору, яке відбувається, головним чином, на поверхні і може бути обгрунтовано зменшенням потенційного бар'єру [45].

Газова чутливість сенсорного елементу *S* на основі SnO₂ визначається як відношення сили струму I_B сенсорного елемента на повітрі до сили струму I_{Γ} в присутності газу [44]:

$$S = \frac{I_B}{I_{\Gamma}}.$$
 (1.4)

Чутливість S' також є зміною провідності сенсорного шару [44]:

$$S' = \frac{(\sigma_{\Gamma} - \sigma_B)}{\sigma_B} \cdot 100\% = (S - 1) \cdot 100\%.$$
(1.5)

Багатьма вченими досліджуються сенсорні властивості наночастинок SnO₂ у формі нанодротів, нанопоясів, нанострижнів. До переваг чутливих шарів SnO₂ нитчастої форми відносять високу чутливість, швидкодію [46], стабільність і низьке енергоспоживання, мініатюрність, невисоку вартість, а до недоліків – високу робочу температуру, за якої, зазвичай, значно підвищується енергоспоживання.

 SnO_2 у вигляді нанопоясів були вперше виготовлені на алюмінієвій підкладці його диспергуванням на поверхні платинових електродів у формі гребінців. Отримані таким чином сенсори були призначені для детектування CO та NO₂ у навколишньому середовищі та етанолу в алкотестерах.

Значно більш широким діапазоном газів, що визначаються (H₂, EtOH, CO, NO_x, CH₄, CO₂, H₂S, CO₂) володіють наночастинки SnO₂ з розмірами порядку 100 нм, отримані ультразвуковим диспергуванням дисперсної системи, що складається з порошку SnO₂ комерційного зразка (Merck) та 1 %-го водного розчину гексаметафосфату. Газові сенсори, отримані шляхом нанесення SnO₂ на вуглецеві підкладки та нагріті до температури 723 К мають опір 1 Ом і мають потужність 0,25 Вт. Час відгуку такого сенсору складає 30 с.

Сенсор на основі нанострічок SnO₂, інтегрований з мікронагрівачем, використовується для визначення метоксиметилфосфорилоксиметану.

Електропровідність SnO_2 зменшувалася вже за концентрації останнього 78 ppb [47]. Застосування нанодротів SnO_2 забезпечує детектування CO з порогом виявлення 5 ppm. При цьому похибка вимірювань становить менше 4 % [48]. Таким чином, можна бачити, що нанодисперсний SnO_2 є досить перспективним матеріалом як чутливий шар газових сенсорів.

Однак, дослідники намагаються покращити такі сенсорні характеристики як чутливість та селективність. При цьому, використання підвищених температур для посилення відгуку газових сенсорів є недоцільним, на відміну від УФ-опромінення з енергією, що близька до енергії забороненої зони SnO₂ за кімнатної температури [49]. Для регулювання чутливості та селективності SnO₂ також застосовують багато інших підходів. Додавання, наприклад, невеликої кількості металів (Au, Pd, Pt, Ag, Ni та ін.) пришвидшує поверхневі реакції та підвищує селективність виявлення цільових газів [50].

Перспективними областями використання сенсорів на основі $SnO_2 \in$ моніторинг навколишнього середовища, визначення хімічно активних газоподібних домішок на станціях спостереження за фоновим складом атмосфери за відсутності антропогенних викидів, контроль якості повітря в районах розміщення промислових підприємств і в житлових зонах. В останні роки все більш широке застосування одержують мобільні станції контролю якості атмосферного повітря, для оснащення яких необхідні недорогі портативні газоаналізатори [45].

1.3.2 Інші застосування

Існує велика різноманітність перспективних напрямків досліджень і технологій, в яких може використовуватися стануму (IV) оксид: виробництво електронних та оптоелектронних приладів, літій-йонних батарей, тощо.

Літій-йонні батареї. Перезарядні літій-йонні батареї (ЛЙБ) визнані привабливим джерелом енергії для багатьох сучасних мобільних приладів завдяки своїй ефективності та незначній масі. Це дає можливість застосовувати їх у побутовій електроніці, ноутбуках, фотокамерах та мобільних телефонах. Перспективним анодним матеріалом для ЛЙБ є матеріали на основі SnO₂ [34], який можна синтезувати багатьма методами. Гідротермальним методом отримують нанокомпозити на основі наночастинок стануму (IV) оксиду та вуглецевих нанотрубок в якості анода з ємністю 850 мА·год та здатністю витримувати 65 циклів зарядки-розрядки зі збереженням 100 %-ї ємності [51]. Плівки SnO₂, отримані методом вакуумного термального випаровування, здатні забезпечити при першому циклі зарядки питому ємність 520 мА·год/г, а при десятому – 755. При застосуванні інших методів синтезу SnO₂ спостерігається зниження ємності плівок [52].

Застосування SnO₂ в індивідуальному вигляді забезпечує найвищу питому ємність з-поміж досліджених [53]. Так, у випадку SnO₂ питома ємність становила 1491 мА·год/г, системи Li₂O–SnO₂ – 1356 мА·год/г, системи CuO–SnO₂ – 1206 мА·год/г, системи Li₂O–CuO–SnO₂ – 1133 мА·год/г.

Плівки SnO₂, нанесені на вуглецеві нанотрубки, що були одержані золь-гель методом з дисперсної системи SnCl₂–ацетон, мали питому ємність 851 мА·год/г, яка зросла до 950 мА·год/г через 50 циклів зарядки-розрядки [54].

Нанодроти SnO₂ з діаметром 200÷500 нм і довжиною кілька десятків мікрометрів, отримані термічним випаровуванням з суміші порошку SnO i Sn мають ємність 1134 мА·год/г в першому циклі, а порошок SnO₂ – 580 мА·год/г [55]. Поліпшення електрохімічних властивостей в 1D структурах пояснюється великою площею поверхні таких структур і високим відношенням діаметр/довжина. 1D нанопроволки забезпечує більшу кількість активних центрів на поверхні, а менший діаметр ниток сприяє скороченню шляху дифузії йонів Li⁺, що покращує перенесення заряду і електронну провідність вздовж цього напрямку.

Тонкоплівкові транзистори. Підвищення якості прозорих провідникових покриттів (ППП) на основі оксидів металів є важливим практичним завданням [56]. Це обумовлено необхідністю їх застосування в інтерфейсах різних електронних пристроїв, що вимагають суміщення прозорості в оптичному діапазоні з електричною провідністю. Особливо актуальне використання прозорих покриттів в структурах фотоприймачів і випромінювачів. З розвитком комп'ютеризації зросла

потреба виробництва ППП для дешевих і надійних в експлуатації засобів відображення та обробки інформації.

Серед перспективних матеріалів, що володіють такими властивостями, особливе місце займає стануму (IV) оксид в поєднанні з іншими оксидами металів (TiO₂, In₂O₃ та ін.).

Висока прозорість плівок досягається при використанні високоочищених прекурсорів, а також якісним очищенням підкладки. Прозорі плівки можна отримувати методом нанесення на підложку з розчинів під вакуумом, що є досить коштовним і не дозволяє наносити матеріал на складну або велику поверхню [57]. Цього недоліку позбавлений розпилювальний піроліз, за якого у роботі [58] SnO₂ синтезують з тетра-н-бутилу станума (IV) вже за 613 К при додаванні до вихідного розчину пероксиду водню. Значення пропускання плівки в області видимого світла перевищує 80 %, а питомий електричний опір знижений до $1,5 \cdot 10^{-3}$ Ом/см. Крім органічних сполук Sn, при реалізації даного методу можна застосовувати і неорганічні прекурсори, наприклад, SnCl₂ [59]. SnO₂, отриманий з даного прекурсора, завдяки допуванню (2 мас. %) Li, змінює тип електропровідності з *n*типу на *p*-тип, завдяки тому, що йони літію займають місця Sn⁴⁺, спричиняючи утворення дірок.

Одним з дешевих методів отриманні прозорих напівпровідникових плівок є розпилювальний CVD метод. Так, при допуванні In_2O_3 стануму (IV) оксидом за температури 573÷623 К в повітряному середовищі отримували прозорість плівок у видимому спектрі вище ніж 83 % і питомим опором порядку 10^{-4} Ом/см [60].

Прозорі плівки застосовуються в цілому ряді продуктів, які ми бачимо навколо нас і використовуємо щодня, наприклад, плазмові, і органічні електролюмінесцентні, монітори з сенсорним екраном для банкоматів, автомобільні навігаційні системи, портативні ігрові приставки та мобільні телефони. Прозорі проводять плівки також використовуються для електродів в сонячних елементах. Сонячні батареї. Відомо, що на основі прозорих напівпровідникових оксидів металів утворюються структури «напівпровідник-діелектрик-напівпровідник», що застосовується для перетворення сонячної енергії в електричну [61]. Широкозонні оксидні шари, крім безпосередньо антикорозійної функції, сприяють також розширенню спектральної характеристики фоточутливості за рахунок зменшення поверхневої рекомбінації у вузькозонному матеріалі, що поглинає. Крім того, шари SnO_2 можуть застосовуватися у сонячних елементах на основі Si і InP як антивідбиваючі покриття за рахунок прозорості у видимій області спектра і таких значень коефіцієнта заломлення (n=2,0), що підвищує ефективність перетворення сонячної енергії в електричну.

Метод піролітичного розпилення спиртового розчину SnCl₄ на підкладки, які нагріті до температури 723 К дозволяє отримати плівки різної товщини (50÷400 нм) [62]. До переваг методу належать простота та економічність, відсутність складного обладнання і можливість використання для одержання ефективних фотовольтаїчних перетворювачів.

Застосування як прекурсорів металоорганічних сполук, наприклад, ізопропоксиду стануму (IV), розчиненого в ізопропанолі за температури 773 К впродовж 10 хвилин дає можливість отримати плівки товщиною 50÷100 нм з питомим опором менше ніж 0,01 Ом/см [62]. При товщині таких плівок порядку 1 мкм вони пропускають понад 90 % видимого світла.

Елементи сонячних батарей отримують методом розпилювання суміші колоїдних розчинів SnO₂ і MgO на провідні скляні підкладки зі SnO₂, нагріті до температури 423 К, далі прожарюють за 823 К впродовж 20 хвилин. При цьому отримують плівки товщиною порядку 8 мкм [63].

Гетерогенний каталіз. Велика кількість оксидів металів може виступати як допоміжний матеріал для дисперсних металевих каталізаторів. Матеріали на основі SnO₂ проявляють активність в реакціях CO/O₂ і CO/NO [64]. Механізм каталітичної дії SnO₂ пов'язаний з окисненням молекул за рахунок споживання кисню з гратки каталізатора, яка потім окиснюється киснем з газової фази.

Активність і селективність каталізаторів на основі SnO₂ може бути істотно покращена за рахунок включення гетероелементів [65], наприклад, купруму, паладію, хрому, стибію, що підвищують ступінь перетворення СО в СО₂ і вуглеводнів [66]. Використання Cu та Cr забезпечує ефективне використання SnO₂ при контролі автомобільних викидів [67]. Дослідження показали [68], що продуктивність таких каталізаторів аналогічна каталізатору Pt/Al₂O₃ в реакції окиснення СО. Роль багатьох допантів вивчена не повністю, більшість їх процесі експлуатації каталізатора. окиснюється В Сильно виражений синергетичний ефект між допантом і SnO₂ проявляється в декількох напрямках. Активні центри можуть бути стабілізовані на межі поділу між допантом і SnO₂. Наприклад, Mo⁵⁺ був ідентифікований в каталізаторах на основі MoO₃, нанесеного на SnO₂. Активні центри, що включають Mo⁵⁺ відіграють важливу роль в окисненні метанолу та етанолу до формальдегіду та ацетальдегіду/ацетатної кислоти, відповідно [69].

Як і в більшості оксидних каталізаторів реакції окиснення перебігають у відповідності до механізму Марса-ван-Кревелена. В цьому механізмі молекули окиснюються, споживаючи кисень гратки окисних каталізаторів, які в свою чергу повторно окиснюються киснем газової фази. Це можливо, оскільки перехідні оксиди мають мультивалентні ступені окиснення, які дозволяють матеріалу легко віддавати кисень гратки, щоб реагувати з адсорбованими молекулами, і можуть бути окиснені киснем газової фази.

Добре відомо, що властивості гетерогенного каталізатору залежать не лише від каталітичної активності його компонентів, але також від його структури та стабільності. Одним з найважливіших факторів в контролюванні властивостей поверхні є правильний вибір добавки. Адсорбція різноманітних аніонів, зокрема сульфат- та фосфат-йонів, на поверхні оксиду покращує його каталітичні властивості. Припускають, що підвищення активності є результатом збільшення кислотності поверхні модифікованого оксиду [67]. Модифікування металічних оксидів сульфат-йонами може призвести до сильної кислотності, навіть сильнішої за кислотність 100 % сульфатної кислоти, внаслідок цього вони стають суперкислотними каталізаторами, які використовуються в реакціях ізомеризації, низькотемпературної етерифікації, алкілування та крекінгу [69]. Сульфатизований стануму (IV) оксид один з кандидатів на наявність найбільшої кислотності на поверхні, проте існують складнощі в його приготуванні.

Отже, з огляду проведених раніше дослідженнь, метод одержання нанорозмірного стануму (IV) оксиду з газової фази (CVD метод) може забезпечити утворення монокристалічних наночастинок різної морфології, які слугуватимуть основою для напівпровідникових газових сенсорів.

.

ВИСНОВКИ

1. На підставі літературних досліджень теоретично обґрунтовано вибір парогазового методу синтезу монокристалічних наноструктур стануму (IV) оксиду та відпрацьовано умови отримання нанодисперсного стануму (IV) оксиду обраним способом і встановлено, що чиста фаза SnO₂ утворюється вже за температури 1123 К.

2. Визначено вплив типу прекурсору на фізичні властивості стануму (IV) оксиду: при використанні натрію оксалату як прекурсору стануму (IV) оксиду утворюються частинки SnO₂, що мають розміри від 50 до 150 нм, а при використанні оксалатної кислоти за тих самих умов – від 100 до 200 нм.

3. Встановлено, що в результаті допування поверхні стануму (IV) оксиду арґентуму нітратом утворюється металічний арґентум. Досліджено оптичні властивості отриманих недопованих та допованих арґентумом порошків SnO_2 та визначено їх ширину забороненої зони. Виявлено, що значення останніх знижується при збільшені допанту в станума (IV) оксиді (від 4,2 eB до 3,85 eB).

4. Визначено характер впливу кисню, що додається до газу-носія, на морфологію порошків SnO₂: при 5 об.% O₂ вона змінюється від округлих частинок до витягнутих пластинчатих; визначено ширину забороненої зони отриманих порошків SnO₂, що лежить в діапазоні від 3,9 еВ для округлих до 4,2 еВ для пластинчатих частинок.

5. Запропоновано спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду, при якому основними параметрами є тип прекурсору, швидкість нагріву (20 град/хв.), тривалість процесу (2 години) та витрата газуносія азоту (100 см³/хв.). Згідно світової класифікації отримані 1D наноструктури належать до нанониток та поясів.

6. Наведено порівняльну характеристику зразків SnO₂ округлої та видовженої 1D нано

7. структури. Встановлено, що площа поверхні частинок видовженої форми в 5 разів перевищує площу поверхні округлих наночастинок. Це підтверджує той факт, що в 1D наноструктурах збільшується питома площа поверхні за рахунок збільшення співвідношеня поверхні до об'єму.

8. Запропоновано принципову схему технологічного процесу одержання одновимірних структур стануму (IV) оксиду, який далі може використовуватись як чутливий шар мініатюрних газових сенсорів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Arbiol J. Metal Additive Distribution in TiO_2 and SnO_2 Semiconductor Gas Sensor Nanostructured Materials: dissertation for graduate Doctor of physical science. Electronica Department, 2001 – 106 p.

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.

3. Chen Y.J. Synthesis and ethanol sensing characteristics of single crystalline SnO₂ nanorods [Text] / Y.J. Chen, X.Y. Xue, Y.G. Wang // Applied Physics Letters, 2005. – № 87. – P. 233–235.

Naje A.N. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles [Text] /
 A.N. Naje, A.S. Norry, A.M. Suhail // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2013. – Vol. 2. - № 12. – P. 7068–7072.

5. Jarzebski Z.M. Physical Properties of SnO Materials [Text]. Journal of electrochemical society, 1976. – Vol. 123. – № 7. – P. 199–205.

6. Smritimala S. Optical properties of SnO₂ nanoparticles [Text] / S. Smritimala, A. Kumar // Indian J. Phys., 2010. – № 87(9). – P. 1211–1221.

 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

8. 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, $2010. - Vol. 5. - N_{2} 2. - P. 623 - 628.$

9. 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.

10. Farrukh M.A. Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO_2 nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods [Text] / M.A. Farrukh, B.T. Heng, R. Adnan // Turk. J. Chem., 2010. – No 34. – P. 537 – 550.

11. Tan L. Hydrothermal Synthesis of SnO_2 Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties [Text] / L. Tan, L. Wang, Y. Wang // Journal of Nanomaterials, 2011. – Vol. 2011. – No 1. – P. 1–10.

12. Pal U. Gram-scale synthesis of highly crystalline, 0-D and 1-D SnO_2 nanostructures through surfactant-free hydrothermal process [Text] / U. Pal, M. Pal, R. Zeferino // J. Nanopart. Res., 2012. – No 3. – P. 1–10.

13. Trung Khuc Q. The influence of hydrothermal temperature on SnO_2 nanorod formation [Text] / Q. Trung Khuc, X. Vu, D. Dang et. al. // Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology, 2010. – N_2 1. – P. 1–5.

14. 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.

15. Suryakanth J. Functionalisation of MWCNT with SnO_2 through sol-gel route [Text] / J. V. Suryakanth H. Arivazhagan, M. Manonmani et. al. // Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 2011. – Vol. 3. – No 2. – P. 31 – 38.

16. 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. – Р. 189-213.

17. 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.

18. Barsan N. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO_2 sensors in the presence of humidity [Text] / N. Barsan, U. Weimar // J. Phys.: Condens. Matter, 2003. – No 15. – P. 813–839.

19. Wang Y. One-dimensional SnO₂ nanostructures: facile morphology tuning and lithium storage properties [Text] / Y. Wang, M. Wu1, Z. Jiao et. al. // Nanotechnology, 2009. – N_{2} 20. – P. 1–8.

20. 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.

21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. Сыркин В.Г. СVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. – 496 с.

25. Сыркин В.Г. Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов. М.: Наука, 1990. – 192 с.

26. 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.

27. Feng S. New strategies in metal oxide nanowire based gas sensors: dissertation for graduate Doctor. Barselona University, 2013. – 150 p.

28. Sundqvist J. CVD of Epitaxial SnO_2 Films by the SnI_4/O_2 Precursor Combination [Text] / J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Harsta // Chemical Vapor Deposition, 2004. – Vol. 10. – No 2. – P. 77–82.

29. 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.

30. 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.

31. Mondal S.P. Temperature dependent growth and optical properties of SnO_2 nanowires and nanobelts [Text] / S.P. Mondal, S.K. Ray, J. Ravichandran et. al. // Bull. Mater. Sci., 2010. – Vol. 33. – No 4. –P. 357–364.

32. Wang B. Growth mechanisms of SnO₂/Sn nanocables [Text] / B. Wang, Y.
Yang, G. Yang // Nanotechnology, 2006. – № 17. – P. 4682–4688.

33. 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.

34. Pan J. One-Dimensional SnO_2 Nanostructures: Synthesis and Applications Hindawi Publishing Corporation [Text] / J. Pan, H. Shen, S. Mathur // Journal of Nanotechnology, 2012. – Vol. 2012. – 12 p.

35. Dee C. The growth of pine-leaf-like hierarchical SnO_2 nanostructures [Text] / C. Dee, T. Tiong, B. Varghese et. al. // Journal of Experimental Nanoscience, 2013. – $N_2 9. - P. 913 - 921$.

36. 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. – $N_{2}7. - P. 925-928.$

37. 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.

38. Fang X. Controlled Growth of One-Dimensional Oxide Nanomaterials
[Text] / X. Fang, L. Zhang // J. Mater. Sci. Technol., 2006. – Vol. 22. – № 1. – 18 p.

39. Pan J. One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications
[Text] / J. Pan, H. Shen, S. Mathur // Journal of Nanotechnology, 2012. – Vol. 2012. – 12
p.

40. Jiang L. SnO₂-Based Hierarchical Nanomicrostructures: Facile Synthesis and Their Applications in Gas Sensors and Lithium-Ion Batteries [Text] / L. Jiang, X. Wu, Y. Guo et. al. // J. Phys. Chem., 2009. – № 113. – P. 14213–14219.

41. Kolmakov A. Detection of gases using tin oxide nanowire sensors [Text] /
A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng et. al. // Adv. Mater., 2005. – Vol.12. – № 4. – P. 357–
366.

42. Pan J. SnO₂ Nanostructures and its Applications [Text] / J. Pan, S. Mathur // Journal of Nanotechnology, 2013. – Vol. 2013. – 15 p.

43. 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.

44. 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.

45. 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. – N_{2} 3. – P. 403–407.

46. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде [Текст]. Рос. хим. ж., 2008. – Том LII. - №2. – С. 113–121.

47. Yu C. Integration of metal oxide nanobelts with microsystems for nerve agent detection [Text] / C. Yu, Q. Hao, S. Saha et. al. // Applied Physics Letters,2005. – vol. 86. – N_{2} 6. – 3 p.

48. Hernandez-Ramırez F. High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO₂ nanowire [Text] / F. Hernandez-Ramırez, A. Tarancon, O. Casals et. al. // Sensors and Actuators B., 2007. – Vol. 121. – \mathbb{N} 1. – P. 3–17.

49. Law M. Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature [Text] / M. Law, H. Kind, B. Messer et. al. // Angewandte Chemie International Edition, 2002. – Vol. 41. – N_{2} 13. – P. 2405–2408.

50. Comini E. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts [Text] / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri et. al. // Applied Physics Letters, 2002. – Vol. 81. – N_{2} 10. – P. 1869–1871.

51. De las Casas C. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material [Text] / C. De las Casas, W. Li // Journal of Power Sources, 2012.
- № 208. - P. 74–85.

52. Nuli Y.N. Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries [Text] / Y.N. Nuli, S.L. Zhao, Q.Z. Qin // Journal of Power Sources, 2003. – N_{2} 114. – P. 113–120.

53. Yu B.Y. A Tin-Based Amorphous Oxide Composite with a Porous, Spherical, Multideck-Cage Morphology as a Highly Reversible Anode Material for Lithium-Ion Batteries [Text] / B.Y. Yu, C.H. Chen, Y. Shi // Adv. Mater., 2007. – № 19. – P. 993–997.

54. Zhang H.X. Cross-Stacked Carbon Nanotube Sheets Uniformly Loaded with SnO2 Nanoparticles: A Novel Binder-Free and High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries [Text] / H.X. Zhang, C. Feng, Y. Chao et. al. // Adv. Mater., 2009. – № 21. – P. 2299–2304.

55. Park M.S. Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries / M.S. Park, G.X. Wang, Y.M. Kang // Angew. Chem., 2007. – № 119. – P. 764 – 767.

56. Снежков Н.Ю. Оптимизация технологических процессов получения проводящей пленки InSnO [Текст] / Н.Ю. Снежков, Д.С. Сватков, Т.Н. Патрушева // Вестник Сибирского Ун-та, 2011. – № 5. – С. 38–43.

57. Okuya M. Low temperature deposition of SnO_2 thin films as transparent electrodes by spray pyrolysis of tetra-n-butyltin(IV) [Text] / M. Okuya, S. Kaneko , K. Hiroshima // Journal of the European Ceramic Society, 2001. – No 21. – P. 2099–2102.

58. Абрашова Е. В. Особенности формирования прозрачных тонкопленочных покрытий на основе соединений оксидов металлов олова и цинка золь-гель методом [Текст]. Молодой ученый, 2013. – № 2. – С. 1–4.

59. Bagheri-Mohagheghi M. Electrical, optical and structural properties of Lidoped SnO_2 transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study [Text] / M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi // Semicond. Sci. Technol., 2004. – N_{2} 19. – P. 764–769.

60. 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 // Thin Solid Films, 2002. – № 409. – P. 46–50.

61. Берсирова О.Л. Тонкие пленки оксидов титана и олова и полупроводниковые структуры на их основе, полученные пирокаталитической пульверизацией: изготовление, характеризация и коррозионные свойства [Текст] / О.Л. Берсирова, Л.И. Брук, А.И. Дикусар и др. // Электронная обработка материалов, 2007. – № 6. – С. 40–49.

62. Leen S.C. Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system [Text] / S.C. Leen, J.H. Lee, T.S. Oh // Solar Energy Materials & Solar Cells, $2003. - N_{2} 75. - P. 481-487.$

63. Tennakone K. Efficiency of a Dye-Sensitized Solar Cell Made from MgO-Coated Nanocrystalline SnO₂ [Text] / K. Tennakone, J. Bandara, P. Bandaranayake // Jpn.
J. Appl. Phys., 2001. – Vol. 40. – № 7В. – Р. L 732–L 734.

64. Batzill M. The surface and materials science of tin oxide [Text] / M. Batzill,
U. Diebold // Progress in Surface Science, 2005. – № 79. – P. 47–154.

65. Harrison P.G. Chemistry of Tin. Blackie, Glasgow, 1989 – 257 p.

66. Harrison P.G. Evolution of microstructure duringthermal activation of chromium-promoted tin(IV) oxide catalysts: an FT-IR, FT-Raman, XRD, TEM and XANES/EXAFS study [Text] / P.G. Harrison, N.C. Lloyd, W. Daniell et. al. // Chem. Mater., 1999. – N_{2} 11. – P. 896–923.

67. Sekizawa K. Low temperature oxidation of methane over Pd/SnO₂ catalyst [Text] / K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda et. al. // Appl. Catal., 2000. – № A 200. – 211 p.

68. Niwa M. Mechanism of methanol oxidation over oxide catalysts containing
MoO₃ [Text] / M. Niwa, M. Mizutani, M. Takahashi et. al. // J. Catal., 1981. – № 70. –
14 p.

69. Harrison P.G. Catalysis and Automotive Pollution Control. IV [Text] / P.G. Harrison, W. Azelee, A.T. Mubarak et. al. // Studies in Surface Science and Catalysis, 1988. – Vol. 116. – P. 134–145.

70. Кузнецова С.А. Структура и состояние поверхности нанооксида олова (IV), полученного микроволновым нагревом гидратированного оксида олова (II) [Текст] / С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Ползуновский вестник, 2009. – № 3. – С. 282–285.

71. 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.

72. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А. А. Давыдов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 240 с.

73. Wladimirsky A. Vibrational spectra of tin (II) oxalate [Text] / A. Wladimirsky, D. Palacios, M.C. D`Antonio at al. // Elsevier: Spectrochimica Acta Part A, 2010. – V. 77. – P. 334 – 335.

74. Sutichai C. Nanocrystalline SnO₂:F Thin Films for Liquid Petroleum Gas Sensors [Text] / C. Sutichai // Sensors, 2011. – V. 11. – P. 7127-7140.

75. 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.

76. Liu C.H. Properties and mechanisra study of Ag doped SnO_2 thin films as H₂S sensors [Text] / C.H. Liu, L. Zhang, Y. He // Thin Solid Films, 2008. – No 304. – 15 p.

77. Jeannot D. Physical and Chemical Properties of Metal Oxide Additions to Ag-SnO₂ Contact Materials and Predictions of Electrical Performance [Text] / D. Jeannot, J. Pinard, P. Ramoni et. al. // IEEE Transactions on components, packaging, and manufacturing technology-part A, 1994. – Vol. 17. – N_{2} 1. – P. 1–23.

78. Ziad Y. Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by agnetron Sputtering [Text] / Y. Ziad, P.J. Kelly, G. West et. al. // Coatings, 2014. – N_{2} 4. – P. 732–746.

79. Huang H. Semiconductor gas sensor based on Pd-doped SnO_2 nanorod thin films [Text] / H. Huang, O. Tan // Sensors and actuators B chemical, 2008. – N_2 132. – P. 239–242.

80. Batzill M. The surface and materials science of tin oxide [Text] // M. Batzill,
U. Diebold // Progress in Surface Science, 2005. – № 79. – P. 47–154.

81. Naje A. Preparation and Characterization of SnO_2 Nanoparticles [Text] / A. Naje, A. Norry, A.M. Suhail // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2013. – Vol. 2. – No 12. – P. 7068–7072.

82. Agekyan V.T. SnO₂ solid thin films [Text]. Phys. Status Solidi, 1977. – Vol.
43. – № 1. – P. 11–42.

83. Wang Y. Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires
[Text] / Y.Wang, I.Ramos et. al. // J.Appl. Phys., 2007. – № 102. – P. 1–7.

84. 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.

85. 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. – N_{2} 2. – P. 623–628.

додатки