

**Е.А. Дмитриева, Е.А. Грушевская*,
Д.М. Мухамедшина, К.А. Мить, И.А. Лебедев**

Сатпаев Университет, Физико-технический институт,
Казахстан, г. Алматы, *e-mail: grushevskaiya@bk.ru

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК SnO_2

В работе рассмотрено влияние кислотности пленкообразующих растворов на структуру и оптические свойства тонких пленок SnO_2 , полученных золь-гель методом. Для исследования была приготовлена серия растворов с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л с добавлением различного количества концентрированного водного раствора аммиака. Водный раствор аммиака использовался для регулирования уровня pH в системе $\text{SnCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Растворы наносились на подложки модифицированным методом окунания. Пленка наносилась на одну сторону подложки. Образцы сушились на воздухе не менее 30 минут, затем отжигались в муфельной печи при 400°C в течение 15 минут. Структуру пленок изучали с помощью оптического микроскопа МПЭ-11. Спектры пропускания измерялись на двухлучевом спектрофотометре СФ-256 УВИ (диапазон длин волн 190-1200 нм.). В ходе эксперимента выявлена прямая зависимость образования структур на поверхности полученных пленок от кислотности исходных растворов. При увеличении уровня pH наблюдается рост структур и изменение их формы. Полученные результаты расширяют фундаментальные знания в области разработки способов управления структурой тонких пленок SnO_2 , что является важным элементом при создании материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Ключевые слова: тонкие пленки, диоксид олова SnO_2 , золь-гель метод, кислотность, структура поверхности, спектры пропускания.

E.A. Dmitriyeva*, E.A. Grushevskaya,
D.M. Mukhamedshina, K.A. Mit, I.A. Lebedev
Satbayev University, Institute of Physics and Technology,
Kazakhstan, Almaty, *e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

The influence of acidity of the film-forming solution on the structure and properties of thin SnO_2 films

The paper considers the effect of acidity of film-forming solutions on the structure and optical properties of thin SnO_2 films obtained by sol-gel method. For studying this, a series of solutions with a concentration of tin ions of 0.12 mol/l was prepared with the addition of a different amount of concentrated aqueous ammonia solution. An aqueous ammonia solution was used to regulate the pH level in the $\text{SnCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system. Solutions were applied to the substrate by a modified dipping method. The film was applied to one side of the substrate. The samples were dried in air for at least 30 minutes, then annealed in a muffle furnace at 400°C for 15 minutes. The structure of the films was studied using an optical microscope MPE-11. Transmission spectra were measured on a two-beam spectrophotometer SF-256 UVI (wavelength range 190-1200 nm.). During the experiment, a direct dependence of the formation of structures on the surface of the obtained films on the acidity of the initial solutions was revealed. With increasing pH, the growth of structures and a change in their shape were observed. The obtained results extend the fundamental knowledge in the field of development of methods for controlling the structure of thin SnO_2 films, which is an important element in the creation of materials with improved functional properties.

Key words: thin films, tin dioxide SnO_2 , sol-gel method, acidity, surface structure, transmission spectra.

Е.А. Дмитриева*, Е.А. Грушевская,
Д.М. Мухамедшина, К.А. Мить, И.А. Лебедев
Сәтбаев Университеті, Физика-техникалық институты,
Қазақстан, Алматы қ., *e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

SnO₂ жұқа қабықшаларының құрылымы және қасиеттеріне қабықша түзетін ерітінділердің қышқылдылығының әсері

Осы зерттеу жұмысында золь-гель әдісімен алынған SnO₂ жұқа қабықшаларының құрылымы және оптикалық қасиеттеріне сол қабықшаларды түзетін ерітінділердің қышқылдылығының әсері қарастырылған. Зерттеу үшін 0,12 моль/л қалайы иондарының концентрациясы бар ерітінділер сериясы дайындалған. Аммиактың концентрацияланған су ерітіндісінің әр түрлі мөлшерін қосумен аммиактың су ерітіндісі SnCl₄/C₂H₅ОН жүйесінде рН деңгейін реттеу үшін қолданылды. Ерітінділер шыны үстіне батыру әдісімен құйылады. Қабықша шынының бір жағына ғана жағылады. Үлгілер ауада 30 минут шамасында кептіріліп, содан кейін 15 минут 400°C муфельді пеште ұсталынады. Үлгілердің құрылымын МПЭ-11 оптикалық микроскоптың көмегімен зерттеді. Спектрлік өткізу қабілеттілігін арнайы қоссауелі спектрофотометрмен СФ-256 УВИ өлшеген (толқын ұзындықтары диапазоны 190-1200 нм.). Эксперимент барысында алынған қабықшаларының бетіндегі құрылымдардың түзілуінің бастапқы ерітінділердің қышқылдылығынан тікелей тәуелділігі анықталды. РН деңгейі ұлғайған кезде беттік құрылымдардың өсуі және олардың пішінінің өзгеруі байқалады. Алынған нәтижелер SnO₂ жұқа қабықшаларының құрылымын басқару тәсілдерін әзірлеу саласындағы іргелі білімді кеңейтеді, бұл жақсартылған функционалдық қасиеттері бар материалдарды жасау кезінде маңызды элемент болып табылады.

Түйін сөздер: жұқа қабықшалар (пенкалар), қалайы диоксиды SnO₂, золь-гель әдісі, қышқылдық, бет құрылымы, өткізу спектрлері.

Введение

Диоксид олова – прямозонный полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 3,6$ эВ [1-2]. Тонкие пленки диоксида олова прозрачны в видимой и ближней ультрафиолетовой областях и при этом могут обладать высокой электропроводностью. Такое сочетание оптических и электрофизических свойств определяет широкое применение этого материала на практике [3-6]. Наиболее широко тонкие пленки SnO₂ применяются в трех областях: 1) прозрачные электроды [7-9]; 2) катализаторы [10-12]; 3) твердотельные сенсоры газов [13-18]. Покрытия SnO₂ так же используются в качестве трехмерного макропористого анода в новом поколении литий-ионных батарей [19-23]. Следует отметить, что наибольший интерес для газочувствительных датчиков [24] представляют слои с управляемой пористой структурой [25]. Поры, имеющие разные размеры в иерархических структурах, выполняют важные функции – они подводят и отводят продукты реакций, управляют размерами сечений путей протекания тока и адсорбционно-десорбционными процессами детектируемого газа.

Среди большого количества перспективных методов получения тонких пленок SnO₂ наи-

большой интерес представляет золь-гель технология [26-27]. Классический золь-гель метод находит широкое применение на практике ввиду высокой химической однородности получаемых продуктов. Возможность изменения свойств дисперсной системы в широком интервале позволяет существенно снизить температуру и продолжительность термообработки конечного продукта. А возможность контролирования размеров частиц и структуры пор материалов на разных стадиях синтеза позволяет получать продукты различного функционального назначения [28-31]. Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров. Эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов [32]. Так, при образовании зольей распределение наночастиц по размерам определяется продолжительностью образования зародышей. Как правило, размер нанокристаллов возрастает с увеличением продолжительности реакции и с повышением температуры [28].

Одним из способов управления структурой тонких пленок SnO₂ является изменение рН пленкообразующего раствора. Однако влияние кислотности пленкообразующих растворов на структуру и оптические свойства таких пленок

малоизучено. В связи с вышесказанным, в данной работе была поставлена цель – провести анализ влияния кислотности на структуру и оптические свойства тонких пленок SnO_2 .

Эксперимент

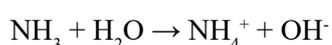
Для приготовления пленкообразующих растворов были использованы кристаллогидрат тетрахлорида олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) соответствующий требованиям ТУ 6-09-3182-92 квалификации «ч», аммиак водный, соответствующий ГОСТ 24147-80 квалификации «ОСЧ» фирмы ТОО «Лабхимпром» и спирт ректификат «ЛЮКС» производства ТОО «Талгар-Спирт», соответствующий ГОСТ 5962-13.

Кристаллогидрат тетрахлорида олова измельчался в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком до порошкообразного состояния. На аналитических весах взвешивалась навеска массой 2,9304 г. для приготовления 100 мл. раствора концентрацией 0,12 моль/л. Кислотность растворов регулировалась добавлением различного количества водного раствора аммиака и измерялась на рН метре «рН – 150М». Концентрированный водный раствор аммиака разбавлялся этанолом и по каплям, при постоянном помешивании, добавлялся в исходный раствор. Затем объем каждого раствора доводился до 100 мл. этанолом. При этом в системе SnCl_4 /этанол происходит реакция гидролиза:



Гидролиз приводит к появлению реакционноспособных ОН-групп и последующим процессам поликонденсации и фазообразования, т.е. образованию золя. Выделяющаяся в ходе реакции (1) соляная кислота (HCl) подавляет гидролиз SnCl_4 и смещает равновесие системы влево. В условиях недостатка воды (реакция 1) полный гидролиз тетрахлорида олова и образование гидроксида олова маловероятны. Гидролиз пойдет только по первой ступени. Полный гидролиз тетрахлорида олова происходит уже на поверхности подложки под воздействием влаги из воздуха.

Контроль за уровнем рН проводился добавлением водного раствора аммиака. Водный раствор аммиака имеет слабощелочную реакцию из-за протекания процесса:



Наличие ОН – увеличивает рН раствора, катализирует гидролиз тетрахлорида олова и образование гидроксида олова.

Системы SnCl_4 /этанол, с разным содержанием концентрированного водного раствора аммиака, наносились на подложки (предметные стекла с размерами 76 мм. х 26 мм. х 1 мм.) методом окунания. Полученные образцы сушились на воздухе не менее 30 минут, затем отжигались в муфельной печи. Температура отжига составляла 400°C, время – 15 минут. При этом на поверхности образца происходит реакция разложения гидроксида олова на SnO_2 и воду: нагрев



У полученных таким образом пленок SnO_2 исследовались структура поверхности и оптические свойства. Структуру пленок изучали с помощью оптического микроскопа МПЭ-11. Для вывода данных на персональный компьютер использовалась телевизионная камера для микроскопа VEC-535. Спектры пропускания измерялись на двулучевом спектрофотометре СФ-256 УВИ (диапазон длин волн 190- 1200 нм).

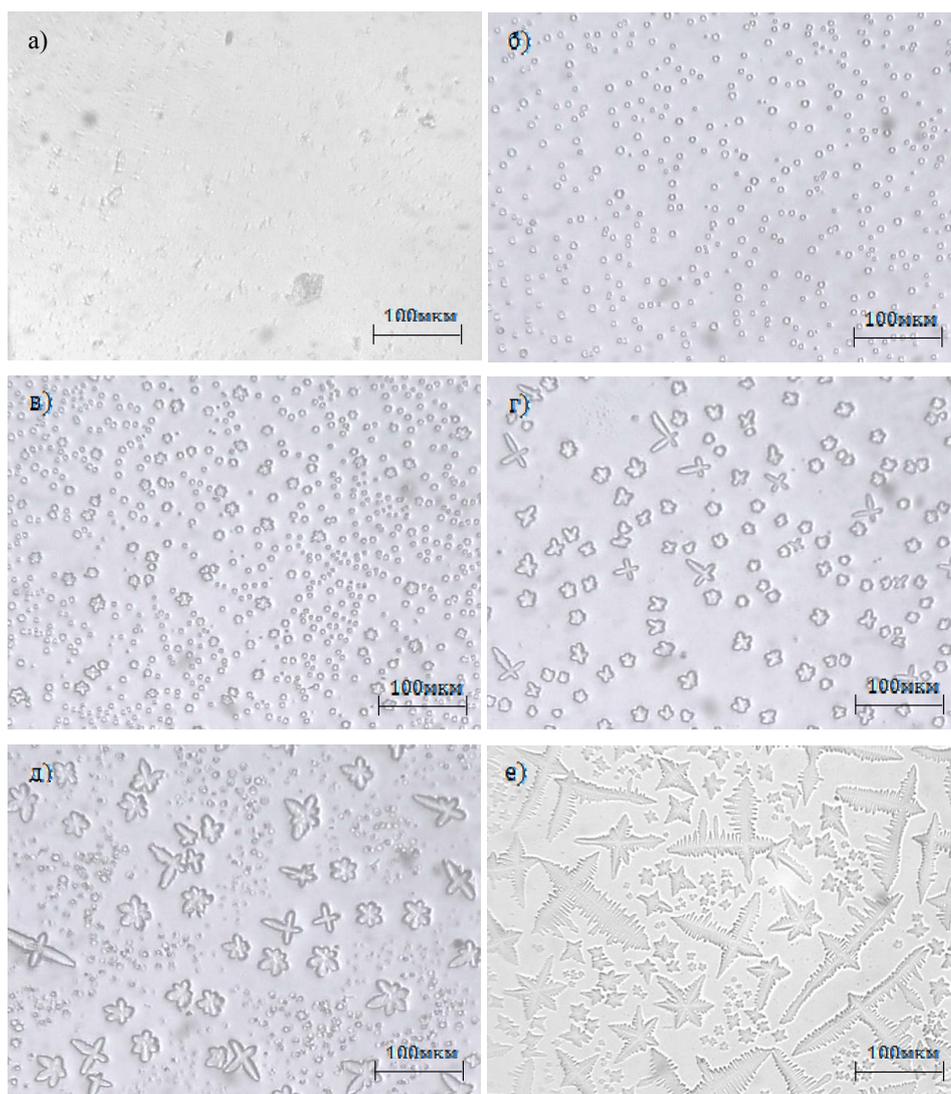
Результаты и обсуждение

Наибольший интерес для газочувствительных датчиков [33-34] представляют слои с управляемой пористой структурой [35]. Поры, имеющие разные размеры в иерархических структурах, выполняют важные функции – они подводят и отводят продукты реакций, управляют размерами сечений путей протекания тока и адсорбционно-десорбционными процессами детектируемого газа. В ходе проведения исследований была изучена структура поверхности полученных тонких пленок SnO_2 , полученные результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1а пленка, полученная из раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л, без добавок (рН=1,45), обладает ровной поверхностью. Отдельно сформированных частиц не наблюдается, так как скорость образования гидроксида олова мала, что связано с высокой кислотностью пленкообразующего раствора (в соответствии с реакцией 1). Процессы поликонденсации и фазообразования в данном случае, протекают после испарения части влаги из системы SnCl_4 /этанол. При этом пары воды из воздуха участвуют в гидролизе тетрахлорида олова и образовании гидроксида олова.

Увеличение pH системы до 1,49 приводит к появлению структурных образований (при данном увеличении) в виде кругов размером около 5 мкм в диаметре (рисунок 1б). С увеличением pH до 1,52 (рисунок 1в) количество таких структур увеличилось и появились структуры в виде шестигранников с вытянутыми вершинами размером до 10 мкм. При pH=1,55 (рисунок 1г) наблюдается образование структур в основном в

виде шестигранников с вытянутыми вершинами размером 10-15 мкм, присутствуют структуры в виде крестов размером до 30 мкм. Дальнейшее увеличение pH с 1,55 до 1,61 (рисунок 1д) приводит к образованию структур в виде шестигранников с вытянутыми вершинами размером 10-30 мкм. При pH 1,67 большей частью образуются крестообразные структуры размерами от 50 до 120 мкм (рисунок 1е).



а) pH=1,45; б) pH=1,49; в) pH=1,52; г) pH=1,55; д) pH=1,61; е) pH=1,67

Рисунок 1 – Структура поверхности пленки SnO₂, полученная из раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л с добавлением различного количества гидроксида аммония NH₄OH на 100мл раствора

В зависимости от количества водного раствора аммиака в системе будут находиться соединения олова разной степени замещения. Что

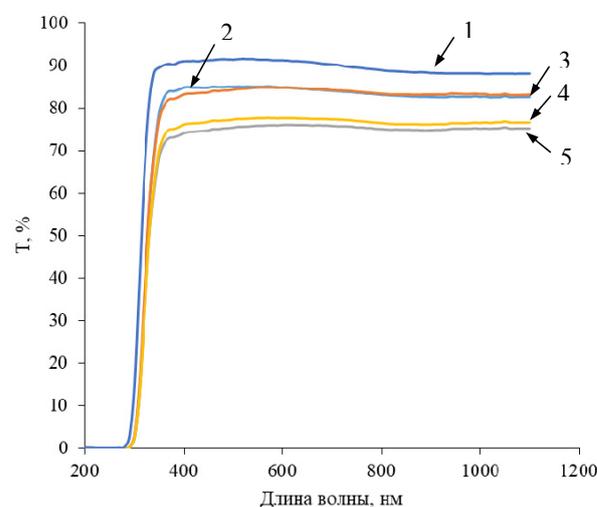
влияет на скорость формирования структур на поверхности подложки. В связи с этим с увеличением pH образуются более развитые структу-

ры. Пленки, с развитыми структурами, обладают большей удельной поверхностью, чем пленки, с ровной поверхностью. Увеличение удельной поверхности приводит к увеличению количества центров, на которых происходит адсорбция-десорбция детектируемых газов. В связи с этим чувствительность сенсорного элемента увеличивается, что необходимо при разработке газовых анализаторов.

В ходе исследования были изучены оптические свойства полученных пленок. На рисунке 2 представлены спектры пропускания тонких пленок оксида олова после нанесения одного слоя.

Как видно из рисунка 2 прозрачность пленок с увеличением количества концентрированного водного раствора аммиака меняется с 85% (без добавок) до 75% (добавление 0,8 мл концентрированного водного раствора аммиака на 100 мл раствора). Пленки, полученные из системы с уровнем pH=1,45 обладают ровной поверхностью и прозрачностью 85% (рисунок 2 кривая 2). Из рисунка 1 видно, что с увеличением уровня pH системы образуются более разветвленные структуры. На спектрах пропускания (рисунок 2) наблюдается уменьшение прозрачности тонких пленок SnO₂ на стеклянной подложке с увеличением pH. То есть происходит рассеяние электромагнитного излучения от неровностей поверхности. Рассеяние электромагнитного излучения приводит к отсутствию интерференционных пиков. Появление структурных образований, при увеличении pH системы до 1,52, приводит к снижению прозрачности пленки на 0,5-1%. Увели-

чение pH до 1,61 (рисунок 2 кривая 4) приводит к снижению прозрачности до 74%. Образование разветвленных структур при pH системы 1,67, приводит к снижению прозрачности до 71%.



1) стеклянная подложка; 2) pH=1,45; 3) pH=1,52; 4) pH=1,61; 5) pH=1,67

Рисунок 2 – Спектры пропускания тонких пленок оксида олова после нанесения одного слоя раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л с добавлением различного количества водного раствора аммиака.

По краю фундаментального поглощения была рассчитана ширина запрещенной зоны Eg. Значения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Ширина запрещенной зоны

Состав пленкообразующего раствора	pH=1,45	pH=1,52	pH=1,61	pH=1,67
Ширина запрещенной зоны	3,62 эВ	3,62 эВ	3,61 эВ	3,61 эВ

Как видно из таблицы 1 ширина запрещенной зоны составляет примерно 3,6 эВ, что соответствует литературным данным по ширине запрещенной зоны диоксида олова.

Заключение

Обнаружено, что увеличение pH приводит к появлению структурных образований. Причем, с увеличением pH размер структурных образований увеличивается, меняется форма. С уве-

личением количества добавленного в раствор концентрированного водного раствора аммиака прозрачность пленок уменьшается. Полученные результаты имеют большое значение для разработки способов управления структурой тонких пленок для создания материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки, грант AP05134263.

Литература

- 1 Ladislav K. Conduction band engineering in semiconducting oxides (TiO₂, SnO₂): Applications in perovskite photovoltaics and beyond // *Catalysis Today* – 2019. – Vol.328. – P.50–56.
- 2 Vásquez F.C., Paraguay-Delgado F., Morales-Mendoza J.E., Antúnez-Flores W., Lardizabal D., Alonso- Nuñez G., Berhault G. Shape and size controlled growth of SnO₂ nano-particles by efficient approach // *Superlattices and Microstructures*. – 2016. – Vol.90. – P.274-287.
- 3 Dao K.C., Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Uzhevskaya U.S., Il'in A.P., Rumyantseva T.A. Regularities of solid-phase interaction of tin and molybdenum oxides: Catalytic properties // *Iranian journal of catalysis*. – 2019. – Vol. 9(1). – P.1-9
- 4 Дмитриева Е.А., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Лебедев И.А., Грушевская Е.А. Влияние изотермического отжига на оптические и электрические свойства тонких пленок SnO₂ легированных фтором // *Вестник КазНУ. Серия физическая*. – 208. – №2 (65). – С. 68-75.
- 5 Мить К.А., Дмитриева Е.А., Мухамедшина Д.М., Лебедев И.А., Грушевская Е.А., Федосимова А.И. Исследование стабильности оптических свойств тонких пленок SnO₂ // *Белая книга по нанотехнологиям*. – 2018. – Т. 2. – С.265-267.
- 6 Грушевская Е.А., Дмитриева Е.А., Ибраимова С.А., Лебедев И.А., Мить К.А., Мухамедшина Д.М., Федосимова А.И. Модификация плазменным воздействием физических характеристик тонких пленок, полученных из растворов тетраоксида олова // *Горение и плазмохимия*. – 2018. – Том 16, №1. – С.15-23.
- 7 Cirocka A., Zarczeczanska D., Wcislo A., Ryl J., Bogdanowicz R., Finke B., Ossowski T. Tuning of the electrochemical properties of transparent fluorine-doped tin oxide electrodes by microwave pulsed-plasma polymerized allylamine // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 313. – P. 432-440.
- 8 Mohammadian M., Rashid-Nadimi S., Peimanifard Z. Fluorine-doped tin oxide/ hematite/ Ni(OH)₂/ Prussian white photoelectrode for use in a visible-light-assisted pseudocapacitor // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 426. – P. 40-46.
- 9 Van Bui-Thi-Tuyet, Cannizzo C., Legros C., Andrieux M., Chausse A., Modification of fluorine-doped tin oxide surface: Optimization of the electrochemical grafting of diazonium salt // *Surfaces and Interfaces*. – 2019. – Vol.15. – P.110-116.
- 10 Hajibabaei H., Little D.J., Pandey A., Wang D.W., Mi Z., Hamann T.W. Direct Deposition of Crystalline Ta₃N₅ Thin Films on FTO for PEC Water Splitting // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol.11. – No.17 – P.15457-15466.
- 11 Korjenic A., Raja K.S. Electrochemical Stability of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coating at Different pH Conditions // *J of the Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166. – No.6. – P.169-184.
- 12 Dong Y., Komarneni S., Wang N., Hu W.C., Huang W.Y. An in situ anion exchange induced high-performance oxygen evolution reaction catalyst for the pH-near-neutral potassium borate electrolyte // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – No.12. – P. 6995-7005.
- 13 Rouba Alrammouz, Jean Podlecki, Pascale Abboud, Brice Sorli, Roland Habchi, A review on flexible gas sensors: From materials to devices // *Sensors and Actuators A*. – 2018. – Vol. 284. – P.209–231.
- 14 Ananya Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // *Materials Science & Engineering B*. – 2018. – Vol.229. – P.206–217.
- 15 Imad H. Kadhim, H. Abu Hassan, Q. N. Abdullah Hydrogen Gas Sensor Based on Nanocrystalline SnO₂ Thin Film Grown on Bare Si Substrates // *Nano-Micro Lett*. – 2016. – Vol.8. – №.1. – P.20–28.
- 16 Fedorenko G., Oleksenko L., Maksymovych N., Skolyar G. and Ripko O. Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO₂ nanomaterials for methane detection in air // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol.12. – P.329.
- 17 Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P. and Matushko I.P. Influence of conditions of Pd/SnO₂ nanomaterial formation on properties of hydrogen sensors // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol.12(1). – P.383.
- 18 Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K. In₂O₃- and SnO₂-based thin film ozone sensors: fundamentals // *Journal of Sensors*. – 2016. – Vol. 3816094. – P.31.
- 19 Ji Hyun Um, Myounggeun Choi, Hyeji Park, Yong-Hun Cho, David C. Dunand, Heeman Choe & Yung-Eun Sung 3D macroporous electrode and high-performance in lithium-ion batteries using SnO₂ coated on Cu foam // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol.6. – P.18626.
- 20 Rui Li, Wei Xiao, Chang Miao, Rui Fang, Zhiyan Wang, Mengqiao Zhang, Sphere-like SnO₂/TiO₂ composites as high-performance anodes for lithium ion batteries // *Ceramics International*. – 2019. – Vol.45. – P.13530-13535.
- 21 Qingke Tan, Zhen Kong, Xiaojing Chen, Lei Zhang, Xiaoqi Hu, Mengxin Mu, Haochen Sun, Xinchun Shao, Xianggang Guan, Min Gao, Binghui Xu, Synthesis of SnO₂/graphene composite anode materials for lithium-ion batteries // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol.485. – P.314-322.
- 22 Shengyun Zhu, Junqing Liu, Jiaming Sun, Growth of ultrathin SnO₂ on carbon nanotubes by atomic layer deposition and their application in lithium ion battery anodes // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 484. – P.600–609.
- 23 Haojie Li, Qingmei Su, Jinwei Kang, Min Huang, Miao Feng, Huagui Feng, Ping Huang, Gaohui Du, Porous SnO₂ hollow microspheres as anodes for high-performance lithium ion battery // *Materials Letters*. – 2018. – Vol.217. – P.276–280.

- 24 Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Serikkanov A.S., Temiraliev A.T. Sensitivity to Ethanol Vapour of Thin Films SnO₂ Doped with Fluorine // *Eurasian Chemical-Technological J.* – 2019. – Vol.21. – P.13–17.
- 25 Hyodo T., Takakura Y., Kuroiwa K., Tsuchiya K., Shimizu Y. Basic Gas-Sensing Properties of Photoluminescent Eu₂O₃-Mixed SnO₂-Based Materials with Submicron-Size Macropores // *J of nanoscience and nanotechnology.* – 2019. – Vol.19(8). – P.5351-5360.
- 26 Шевченко В.Я. и др. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. – СПб.: Химиздат, 2015. – 368 с.
- 27 Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Lebedev I.A., Girina I.I., Fedosimova A.I., Grushevskaya E.A. Doping of fluorine of tin dioxide films synthesized by sol-gel method // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan (series of geology and technical sciences).* – 2019. – Vol.433. – P.73-79.
- 28 Тимошенко Д.А. Золь-гель метод получения газочувствительных слоев диоксида олова. – Саратов: Ладыя, 2017. – 150с.
- 29 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
- 30 Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – СПб.: Элмор, 2007. – 255 с.
- 31 Li Y., Xu L., Li X., Shen X., Wang A. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method // *Applied Surface Science.* – 2010. – V. 256. – P. 4543-4547.
- 32 Raoufi D., Raoufi T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films // *Applied Surface Science.* – 2009. – Vol. 255. – P. 5812-5817.
- 33 Pil Gyu Choi, Noriya Izu, Naoto Shirahata, Yoshitake Masuda, Improvement of sensing properties for SnO₂ gas sensor by tuning of exposed crystal face // *Sensors & Actuators: B. Chemical.* – 2019. – Vol.296. – 126655.
- 34 Wang B., Deng L., Sun L., Lei Y.P., Wu N., Wang Y.D. Growth of TiO₂ nanostructures exposed {001} and {110} facets on SiC ultrafine fibers for enhanced gas sensing performance // *Sensors and actuators B-chemical.* – 2018. – V.276. – P.57-64.
- 35 T.V.K. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal, Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection // *J of Alloys and Compounds.* – 2018. – Vol.731. – P.853-863.
- 36 Wang X.Y., Liu Y.P., Ding B.N., Li H., Zhu X.T., Xia M.Z., Fu H. Influence of the addition of nano-TiO₂ and ZnO on the sensing performance of micro-ZnSnO₃ ethanol sensors under UV illumination // *Sensors and actuators B-chemical.* – 2018. – V.276. – P. 211-221.

References

- 1 L. Kavan, *Catalysis Today* 328, 50–56 (2019).
- 2 F.C. Vásquez, F. Paraguay-Delgado, et al, *Superlattices and Microstructures* 90, 274-287 (2016).
- 3 Dao K.C., Il'in A.A., et al, *Iranian journal of catalysis* 9(1), 1-9 (2019).
- 4 E.A. Dmitriyeva, D.M. Muhamedshina, et al, *Rec.Contr.Phys.*, 2 (65), 68-75 (2018). (in Russ).
- 5 K.A. Mit', E.A. Dmitriyeva, et al, *Belaja kniga po nanotehnologijam* 2, 265-267 (2018). (in Russ).
- 6 E.A. Grushevskaya, E.A. Dmitriyeva, et al, *Gorenie i plazmohimija*, 16 (1), 15-23 (2018). (in Russ).
- 7 Cirocka, D. Zarzeczanska et al, *Electrochimica Acta* 313, 432-440 (2019). (in Russ).
- 8 M. Mohammadian M., S. Rashid-Nadimi and Peimanifard Z., *J of Power Sources* 426, 40-46 (2019).
- 9 Van Bui-Thi-Tuyet, Cannizzo C., Legros C., Andrieux M. and Chausse A., *Surfaces and Interfaces* 15, 110-116 (2019).
- 10 H. Hajibabaei, D.J. Little, A. Pandey, D.W. Wang, Z. Mi, and T.W. Hamann, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (17), 15457-15466 (2019).
- 11 Korjenic and K.S. Raja, *J of the Electrochemical Society*, 166 (6), 169-184 (2019).
- 12 Y. Dong, S. Komarneni, et al, *J of Materials Chemistry A*, 7(12), 6995-7005 (2019).
- 13 R. Alrammouz, J. Podlecki, et al, *Sensors and Actuators A* 284, 209–231 (2018).
- 14 Dey, *Materials Science & Engineering B* 229, 206–217 (2018).
- 15 I.H. Kadhim, H. Abu Hassan and Q.N. Abdullah, *Nano-Micro Lett.* 8(1), 20–28 (2016).
- 16 G. Fedorenko, L. Oleksenko, et al, *Nanoscale Research Letters* 12, 329 (2017).
- 17 E.V. Sokovykh, L.P. Oleksenko, et al, *Nanoscale Research Letters* 12(1), 383 (2017).
- 18 G. Korotcenkov, V. Brinzari and B.K. Cho, *J of Sensors* 3816094, 31 (2016).
- 19 Ji Hyun Um, Myounggeun Choi, et al, *Scientific Reports* 6, 18626 (2016).
- 20 Rui Li, Wei Xiao, et al, *Ceramics International* 45, 13530–13535 (2019).
- 21 Qingke Tan, Zhen Kong, et al, *Applied Surface Science* 485, 314–322 (2019).
- 22 S. Zhu, J. Liu and J. Sun, *Applied Surface Science* 484, 600–609 (2019).
- 23 H. Li, Q. Su, et al, *Materials Letters* 217, 276–280 (2018).

- 24 E.A. Grushevskaya, S.A. Ibrahimova, et al, Eurasian chem.-technol. 21, 13-17 (2019).
- 25 T. Hyodo, Y. Takakura, et al, JNN, 19(8), 5351-5360 (2019).
- 26 V.Ja. Shevchenko, Issledovanie, tehnologija i ispol'zovanie nanoporistyh nositelej lekarstv v medicine (SPb, Himizdat, 2015), 368 p. (in Russ).
- 27 E.A. Dmitriyeva, D.M. Mukhamedshina, et al, News of the RK (series of geology and technical sciences) 433, 73–79 (2019).
- 28 D.A. Timoshenko, Zol'-gel' metod poluchenija gazochuvstvitel'nyh sloev dioksida olova (Saratov, Lad'ja, 2017), 150 p. (in Russ).
- 29 A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Funkcional'nye nanomaterialy, (Moscow, Fizmatlit, 2010), 456 p.
- 30 A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, Ju.M. Tairov, O.A. Shilova, Osnovy zol'-gel' tehnologii nanokompozitov (SPb, Jelmor, 2007), 255 p.
- 31 Y. Li, L. Xu, et al, Applied Surface Science, 256, 4543–4547 (2010).
- 32 D. Raoufi and T. Raoufi, Applied Surface Science 255, 5812–5817 (2009).
- 33 Pil Gyu Choi, Noriya Izu, et al, Sensors & Actuators: B. Chemical 296, 126655 (2019).
- 34 B. Wang, L. Deng, et al, Sensors and actuators B-chemical 276, 57-64 (2018).
- 35 T.V.K. Karthik, L. Martinez and V. Agarwal, J of Alloys and Compounds 731, 853-863, (2018).
- 36 X.Y. Wang, Y.P. Liu, et al, Sensors and actuators B-chemical 276, 211-221 (2018).