

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

Кафедра Материаловедение, нанотехнологии и инженерной физики



SATBAYEV
UNIVERSITY

Нұрбаев Беделбек Мұратұлы

Исследование свойств тонких пленок оксидов металла, нанесенных на гибких
подложках

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРАЦИЯ

Специальность 7М07103 Материаловедение и технология новых материалов

Алматы, 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

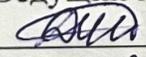
На правах рукописи

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

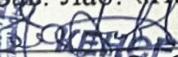
Название диссертации Исследование свойств тонких пленок оксидов
металла, нанесенных на гибких подложках
Направление 7M07103 – «Материаловедение и технология новых
подготовки материалов»

Научный руководитель к.ф.-м.н.
Ведущий научный сотрудник "ФТИ"

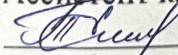
 Дмитриева Е.А.
«16» января 2024 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНУТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

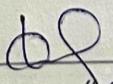
Рецензент
Доктор РНУ ассоциированный профессор
Зав. Лаб. «Нанобиотехнологии»

 Досжанов Е.О.
«16» января 2024 г.

Нормконтроль
Магистр технических наук,
Ассистент кафедры «МНИИФ»

 Етиш Т.Е.
«16» января 2024 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой «МНИИФ»

 Кудайбергенов К.К.
«16» января 2024 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӨТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

7M07103 – Материаловедение и технология новых материалов

УДЖ 539.216.2



УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой «МНиИФ»

Д-р философии (PhD)

Кудайбергенов К.К.

«16» Января 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Нурбаев Беделбек Муратұлы

Тема: Исследование свойств тонких пленок оксидов металла, нанесенных на гибких подложках.

Утверждена приказом руководителя по университету № 444

Сроки сдачи законченного проекта «16» Января 2024 г.

Исходные данные к диссертационной работе: Исследование свойств тонких пленок оксидов металла, нанесенных на гибких подложках.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- Проанализировать литературные данные по нанесению и исследованию тонких пленок оксидов металлов на гибких подложках;
- Нанесение спрей пиролизом пленкообразующей системы на полимерную подложку;
- Исследование свойств тонких пленок оксида олова (морфология, спектры пропускания, рентгеноструктурный анализ);

Рекомендуемая литература:

- Dmitrieva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B. The effect of NH_4F and NH_4OH on the structure and physical properties of thin SnO_2 films synthesized by the sol-gel method // Glass physics and chemistry. – 2014. – Vol.40. – No.1. – P.31-36.
- T.R. Ray, J. Choi, A.J. Bandoekar, S. Krishnan, P. Gutruf, L. Tian, R. Ghaffari, J. A. Rogers, Bio-integrated wearable systems: a comprehensive review, Chem. Rev. 119 (2019) 5461–5533, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00573>.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Анализ имеющейся литературы по теме исследования	январь 2022г. - май 2022г.	
Нанесение спрей пиролизом пленкообразующей системы на полимерную подложку. Получение и исследование свойств образцов.	сентябрь 2022 г. – декабрь 2022.	
Результаты исследования и их обсуждения	январь 2023 г. – декабрь 2023 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Магистр технических наук, Ассистент кафедры «МНИИФ» Етиш Т.Е.	16 января	

Научный руководитель



Дмитриева Е.А.

Задание принял к исполнению магистрант



Нұрбаев Б.М.

Дата

«16» января 2024 г

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Нурбаева Беделбека Муратулы
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07103 Материаловедение и технология новых материалов
(шифр и наименование ОП)

Тема: Исследование свойств тонких пленок оксидов металла,
нанесенных на гибких подложках

Структура работы состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения и списка использованной литературы. Во введении разъяснена актуальность рассматриваемой темы. Первая часть посвящена обширному литературному обзору. Вторая часть описывает методы получения пленок на основе олова и методы исследования. Третья часть описывает полученные характеристики пленок: оптические свойства, состояние поверхности, данные рентгеноструктурного анализа. Представлена хорошая расчетная часть. Были рассчитаны толщина пленок, ширина запрещенной зоны, размеры кристаллитов. Четвертая часть обобщает результаты исследований и содержит выводы по проделанной работе.

Все поставленные задачи магистрант успешно выполнил. К преимуществам оцениваемой магистерской диссертации можно отнести понятную логику построения текста, использование зарубежной тематической литературы, упор на экспериментальные методы исследования. Обнаружено формирование перовскита $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ с оптической шириной запрещенной зоны 2,64 эВ при добавлении NH_4OH в пленкообразующую систему $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле.

В качестве недочетов работы следует отметить отдельные неточности.

В целом работа выполнена хорошо, получены интересные результаты, которые могут стать заделом для дальнейших научных изысканий.

По результатам исследований получен патент РК и опубликована статья в журнале с Q1.

Выполненная работа соответствует требованиям к магистерским диссертациям. Оцениваю работу на 90% (девяносто процентов).

Научный руководитель

Ведущий научный сотрудник, к.ф-м.н.

(должность, уч. степень, звание)

Дмитриева Е.А.

(подпись)

«16» января 2024 г.



о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Нұрбаев Беделбек Мұратұлы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование свойств тонких пленок оксидов металла, нанесенных на гибких подложках

Научный руководитель: Дмитриева Е.А.

Коэффициент Подобия 1: 7.4

Коэффициент Подобия 2: 5.6

Микропробелы: 9

Знаки из здругих алфавитов: 78

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

Обоснование:

Дата

Заведующий кафедрой

16.01.2024



Кудайбергенов К.К.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Нурбаева Беделбека Муратулы
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07103 Материаловедение и технология новых материалов
(шифр и наименование ОП)

На тему: Исследование свойств тонких пленок оксидов металла, нанесенных на гибких подложках

Выполнено:

- а) графическая часть на _____ листах
б) пояснительная записка на _____ страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Структура работы состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения и списка использованной литературы. Во введении разъяснена актуальность рассматриваемой темы. Первая часть посвящена обширному литературному обзору. Вторая часть описывает методы получения пленок на основе олова и методы исследования. Третья часть описывает полученные характеристики пленок: оптические свойства, состояние поверхности, данные рентгеноструктурного анализа. Представлена хорошая расчетная часть. Были рассчитаны толщина пленок, ширина запрещенной зоны, размеры кристаллитов. Четвертая часть обобщает результаты исследований и содержит выводы по проделанной работе.

Оценка работы

Все поставленные задачи магистрант успешно выполнил. К преимуществам оцениваемой магистерской диссертации можно отнести понятную логику построения текста, использование зарубежной тематической литературы, упор на экспериментальные методы исследования.

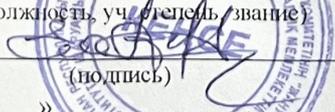
В целом работа выполнена хорошо, получены интересные результаты, которые могут стать заделом для дальнейших научных изысканий. Выполненная работа соответствует требованиям к магистерским диссертациям. Оцениваю работу на 85% (хорошо), а ее автор магистрант Нурбаев Б.М. – заслуживает присуждения ему степени магистра по ОП «Материаловедение и технология новых материалов»

Рецензент

доктор PhD, ассоциированный профессор

Зав. Лаб. «Нанобиотехнологии»

(должность, ученое звание)

 Досжанов Е.О.

(подпись)

« _____ » 2024 г.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из 66 страниц, 30 рисунков, 226 использованных источников литературы, работа состоит из введения и трёх глав.

Актуальность: Здоровье человека, защита окружающей среды и безопасность — вот лишь несколько примеров текущих основных проблем человечества, которые побуждают научное сообщество разрабатывать датчики, способные точно отслеживать и предупреждать о возможном вреде в режиме реального времени. На протяжении многих лет материалы на основе полупроводниковых оксидов металлов в основном использовались в качестве датчиков, предназначенных для нескольких приложений, особенно интересных в нанометровом масштабе, поскольку широко известно, что меньший размер кристаллитов повышает производительность датчика. В качестве незаменимого и преобладающего типа гибких датчиков давления широко используются в области гибкой электроники. Для повышения производительности и расширения областей применения гибких датчиков давления в последние годы были исследованы и разработаны новые наноматериалы с превосходными электромеханическими свойствами. Гибкие оксидные тонкие пленки, обладающие малым весом, гибкостью, изгибаемостью и износостойкостью, вызывают все больший интерес благодаря их высококачественным монокристаллическим структурам и превосходным физическим характеристикам. А с быстрым развитием искусственного интеллекта и нового поколения коммуникационных технологий все большее значение приобретают гибкие оксидные тонкие пленки со стабильными и/или настраиваемыми физическими свойствами. По-видимому, традиционная керамика, жесткие тонкие пленки и монокристаллические материалы с трудом удовлетворяют вышеуказанным требованиям из-за их неприятных механических характеристик, таких как твердость и хрупкость.

АҢДАТПА

Магистрлік диссертация 66 беттен, 30 суреттен, 226 пайдаланылған әдебиет көздерінен тұрады, жұмыс кіріспеден және үш тараудан тұрады.

Өзектілігі: адам денсаулығы, қоршаған ортаны қорғау және қауіпсіздік-бұл ғылыми қауымдастықты нақты уақыт режимінде ықтимал зиянды дәл бақылауға және ескертуге қабілетті сенсорларды жасауға итермелейтін адамзаттың қазіргі негізгі мәселелерінің бірнеше мысалы. Көптеген жылдар бойы жартылай өткізгіш металл оксидтеріне негізделген материалдар негізінен нанометрлік масштабта әсіресе қызықты бірнеше қолданбаларға арналған сенсорлар ретінде пайдаланылды, өйткені кішірек кристаллит өлшемдері сенсордың өнімділігін арттыратыны кеңінен белгілі. Икемді Қысым датчиктерінің таптырмас және басым түрі ретінде икемді электроника саласында кеңінен қолданылады. Өнімділікті арттыру және икемді Қысым датчиктерінің қолдану аясын кеңейту үшін соңғы жылдары жоғары электромеханикалық қасиеттері бар жаңа наноматериалдар зерттеліп, әзірленді. Салмағы аз, икемділігі, иілгіштігі және тозуға төзімділігі бар икемді оксидті жұқа пленкалар жоғары сапалы монокристалды құрылымдары мен жоғары физикалық өнімділігінің арқасында қызығушылықты арттыруда. Жасанды интеллект пен коммуникациялық технологияның жаңа буынының қарқынды дамуымен тұрақты және/немесе реттелетін физикалық қасиеттері бар икемді оксидті жұқа пленкалар маңызды бола түсуде. Шамасы, дәстүрлі керамика, қатты жұқа пленкалар және монокристалды материалдар қаттылық пен сынғыштық сияқты жағымсыз механикалық сипаттамаларына байланысты жоғарыда аталған талаптарды қанағаттандыра алмайды.

ABSTRACT

The master's thesis consists of 66 pages, 30 drawings, 226 references, the work consists of an introduction and three chapters.

Actuality of the work: Human health, environmental protection and safety are just a few examples of the current major human problems that are prompting the scientific community to develop sensors that can accurately track and warn of possible harm in real time. For many years, materials based on semiconductor metal oxides have mainly been used as sensors designed for several applications, especially interesting at the nanometer scale, since it is widely known that a smaller crystallite size improves sensor performance. As an indispensable and predominant type of flexible pressure sensors, they are widely used in the field of flexible electronics. In recent years, new nanomaterials with excellent electromechanical properties have been researched and developed to increase productivity and expand the applications of flexible pressure sensors. Flexible oxide thin films with low weight, flexibility, flexibility and wear resistance are of increasing interest due to their high-quality monocrystalline structures and excellent physical characteristics. And with the rapid development of artificial intelligence and a new generation of communication technologies, flexible oxide thin films with stable and/or customizable physical properties are becoming increasingly important. Apparently, traditional ceramics, rigid thin films and monocrystalline materials have difficulty meeting the above requirements due to their unpleasant mechanical characteristics such as hardness and brittleness.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВЕДЕНИЕ	8
1	Обзор научной литературы	9
1.1	Металлооксидные наноматериалы	9
1.2	Датчики для различных применений	11
1.3	Полупроводниковые наноструктуры оксидов металлов	12
1.3.1	Оксид цинка	12
1.3.2	Диоксид титана	21
1.3.3	Оксид олова	27
1.4	Гибкие подложки	34
1.5	Золь-гель	35
1.5.1	Типы геля	36
1.5.2	Гели путем гидролиза и конденсации	36
2	Материал и методика исследований	38
2.1	Материалы	38
2.2	Нанесение растворов методом спрей-пиролиз	41
2.3	Методы исследования	43
3	Результаты исследования	45
	Заключение	55
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы гибкие оксидные тонкие пленки, обладающие легким весом, гибкостью, сгибаемостью и износостойкостью, привлекают все больший интерес благодаря их высококачественным монокристаллическим структурам и превосходным физическим характеристикам. А с быстрым развитием искусственного интеллекта и коммуникационных технологий нового поколения все большее значение приобретают гибкие оксидные тонкие пленки со стабильными и/или настраиваемыми физическими свойствами. Очевидно, что традиционная керамика, жесткие тонкие пленки и монокристаллические материалы с трудом удовлетворяют вышеуказанным требованиям из-за их неприятных механических характеристик, таких как твердость и хрупкость. Высококачественные гибкие оксидные тонкопленочные материалы могут способствовать разработке электронных устройств небольшого размера, высокой степени интеграции, гибкости и износостойкости. В последний год быстро разрабатывалась гибкая электроника, которая может обратимо сгибаться, скручиваться и складываться вдвое, имитируя или превосходя характеристики и функции кожи человека. Гибкую электронику обычно можно разделить на несколько устройств по различным функциям, таким как источник энергии, датчики, исполнительные механизмы, взаимосвязи и беспроводная передача данных и т.д. Хорошо известно, что датчики могут воспринимать окружающую информацию и преобразовывать ее в требуемые формы сигнала, предоставляя нам физическую, химическую и биологическую информацию о нашем окружении.

За последние несколько десятилетий произошло значительное развитие технологий обнаружения газов, а также сенсорных устройств для быстрого и точного распознавания молекул газа. Однако традиционные методы измерения расхода газа, такие как калориметрические, термоэлектрические, оптические и хроматографические методы, требуют не только громоздких систем для обнаружения, но и квалифицированного персонала для проведения измерений [1]. Хотя электронные преобразовательные датчики обладают простотой эксплуатации, потенциалом миниатюризации и возможностью развертывания в полевых условиях, такие датчики обычно изготавливаются на жесткой подложке или часто требуют более высокой температуры (>200 °C) для измерения. Эти имеющиеся в продаже датчики либо стационарны и предназначены только для эксплуатации внутри компании, либо неудобны в повседневной жизни и не подходят для применения в носимой электронике следующего поколения. Таким образом, существует постоянная потребность в разработке недорогих, неинвазивных, легко эксплуатируемых носимых газовых датчиков для мониторинга окружающей среды, диагностики заболеваний, обеспечения общественной безопасности и контроля качества пищевых продуктов.

1 Обзор научной литературы

1.1 Металлооксидные наноматериалы

Нанотехнология скомпрометирована как группа новых технологий, способных проектировать, производить, характеризовать и контролировать структуры, материалы, устройства и системы в нанометровом масштабе, то есть менее 100 нанометров. Этот термин очень универсален и используется во многих областях, таких как химия, медицина, биология, физика, материаловедение, окружающая среда, инженерия и другие. Структуры или материалы в нанометровом масштабе можно классифицировать как: 0D (нулевое измерение), если все три пространственных размера находятся в нанометровом диапазоне, то есть наночастицы или кластеры; 1D (одно измерение), если два измерения находятся в нанометрическом диапазоне, например нанотрубки, наностержни и нанопроволоки; или 2D (два измерения), если только одно пространственное измерение является нанометрическим, например, в тонких пленках или нанолистах. 3D (трехмерные) материалы предполагают, что 0D, 1D и 2D элементы находятся в тесном контакте, образуя интерфейсы, например, компактные поликристаллы с наноразмерными зёрнами или 3D пористые наноструктуры.

Наноразмерные материалы обладают уникальными и улучшенными химическими, физическими и механическими свойствами по сравнению с объемными аналогами благодаря их высокой удельной поверхности и соотношению поверхности к объему [1]. Как правило, высокое отношение поверхности к объему наноматериалов увеличивается по мере уменьшения размера наночастиц [2]. Более того, уменьшение размеров материалов приводит к явлениям квантового ограничения, которые изменяют их внутренние свойства по отношению к соответствующим им объемным материалам [3]. Наноматериалы могут встречаться в нескольких морфологиях, начиная от наностержней, нанопроволок, нановискеров, наночешуек, нанокубов, наностолбиков, наносфер и других [4]. Наночастицы на основе углерода, металла, керамики, полимера и оксида металла являются хорошо известными классами наночастиц [5]. Последние в значительной степени исследуются, поскольку они широко распространены, экологически безопасны, недороги и, в некоторых случаях, химически стабильны с подходящими электрическими и оптическими характеристиками [6]. Кроме того, эти материалы обладают исключительными свойствами, среди которых устойчивость к механическим нагрузкам, высокая оптическая прозрачность, высокая подвижность носителей, широкая запрещенная зона, высокая диэлектрическая проницаемость, сверхпроводимость [7]. Оксиды металлов представляют собой ионные соединения, состоящие из положительных металлических и отрицательных ионов кислорода [8], и могут проявлять металлические, полупроводниковые или

изоляционные свойства [9]. В оксидах металлов, хотя *s*-оболочки положительных ионов металлов всегда полностью заполнены электронами, их *d*-оболочки могут быть заполнены не полностью [10]. Полупроводниковые оксиды металлов можно отнести либо к *n*-типу, в котором электроны являются основными носителями заряда, либо к *p*-типу, в котором основными носителями заряда являются дырки.

Электронные, физические и химические свойства оксидов металлов можно изменять, изменяя их размер, структуру, состав, стехиометрию и легируя [11]. Тем не менее диапазон электронной структуры этих материалов обширен и делится на две основные категории: оксиды переходных и непереходных металлов, где последние поглощают оксиды до и постпереходных металлов. Известно, что оксиды переходных металлов имеют небольшую разницу в энергии между катионом d_n и конфигурацией d_{n+1} или d_{n-1} , что позволяет быстро превращаться между различными формами, однако с нестабильными структурами. Оксиды металлов с электронной конфигурацией d_0 и d_{10} характеризуются как материалы со стабильными свойствами. Конфигурация d_0 встречается в оксидах переходных металлов, таких как TiO_2 , V_2O_5 и WO_3 , тогда как конфигурация d_{10} встречается в оксидах постпереходных металлов, таких как ZnO или SnO_2 . Что касается оксидов пре-переходных металлов, ожидается, что они будут инертными в некоторых приложениях, поскольку они имеют большую ширину запрещенной зоны, электроны и дырки почти не образуются [12]. В целом наночастицы оксидов металлов имеют высокую плотность угловых или краевых участков поверхности [13].

На протяжении многих лет полупроводниковые оксиды металлов широко изучались для различных применений, начиная от солнечных элементов [14], включая их интеграцию в электрохромные устройства [15], литий-ионные батареи [16], фотокатализаторы [17] и в качестве датчиков [18]. Интерес к последнему применению полупроводниковых оксидов металлов был отмечен полвека назад и с годами растет из-за их практического применения в повседневной жизни, а также в области защиты окружающей среды, биодетектирования и многих других. В данный момент металлооксидные полупроводниковые наноструктуры широко используются для интеграции сенсоров благодаря их исключительным внутренним свойствам, связанным с высоким отношением поверхности к объему, хорошей поверхностной реакционной способностью, высокой каталитической эффективностью, высокой адсорбционной способностью и удержанием электронов и фононов [19]. Датчики газа являются одними из наиболее распространенных чувствительных устройств, в которых в качестве газочувствительных материалов часто используются полупроводниковые оксиды металлов [20]. Другим типом датчиков, в которых в основном присутствуют оксиды металлов, являются датчики влажности, которые обычно определяют количество водяного пара, присутствующего в газе, который может быть смесью, такой как воздух, или чистым газом, таким как азот или аргон [21]. УФ-фотодатчики/фотодетекторы также часто используются с точки

зрения воздействия солнца/УФ-излучения, а также для обеспечения экологической безопасности, обнаружения пламени и т. д. [22]. И, наконец, биосенсоры с быстрым откликом, недорогие и портативные как для клинического, так и для неклинического применения [23].

1.2 Датчики для различных применений

Системы обнаружения для контроля качества воздуха и воды с использованием полупроводниковых оксидов металлов представляют большой интерес для повышения селективности и чувствительности токоизмерительных устройств, и в то же время позволяют проводить одновременные измерения множества параметров с откликом в реальном времени [24]. В литературе применение оксидов металлов в газовых датчиках обширно, и в нескольких исследованиях сообщается о преимуществах интеграции этих материалов в такие устройства, а также об их характеристиках обнаружения газа в отношении свойств размера [25].

Технология обнаружения газа широко распространена в различных областях промышленности, но также и в домашних условиях, например, в автомобильной промышленности, для контроля качества воздуха в помещении, мониторинга парниковых газов и других [26]. Наиболее важными параметрами газосенсорных устройств являются их чувствительность, рабочая температура, селективность, долговременная стабильность, энергопотребление, обратимость, малая зависимость от влажности и, наконец, себестоимость [27]. Таким образом, чтобы эти устройства были коммерчески жизнеспособными, они должны быть стабильными во время работы, с однородным и воспроизводимым сигналом в течение длительного периода времени, несмотря на способность точно обнаруживать конкретный газ даже в смесях разных газов. Более того, точный контроль электронных и структурных свойств оксидов металлов, включая распределение зерен по размерам, локальное легирование, границы зерен и состояние поверхности, является обязательным для получения оптимизированных характеристик таких устройств [28].

Лю и др. [27] классифицировал газовые датчики на основе их методов измерения на две группы: методы, основанные на изменении электрических свойств, и методы, основанные на изменении других свойств. Полупроводниковое обнаружение газа оксида металла основано на изменении электрических свойств [25]. Газовые сенсоры на основе ZnO , TiO_2 , SnO/SnO_2 , WO_3 , CuO/Cu_2O и V_2O_5 обычно используются для обнаружения горючих, восстановительных и окисляющих газов, а определение в основном основано на сопротивлении изменению реакции на целевые газы [27]. SnO_2 , за которым следует WO_3 , являются наиболее часто используемыми полупроводниковыми оксидами металлов в промышленных газовых сенсорах [29]. В целом газы-восстановители, такие как H_2S , NH_3 , CO , H_2 , SO_2 , CH_4 и $HCHO$, вызывают

увеличение проводимости в полупроводниках n-типа и уменьшение в полупроводниках p-типа, в то время как для окисляющих газов наблюдается противоположный эффект (NO , N_2O , NO_2 , CO_2 , O_3 и Cl_2) [30].

Датчикам влажности уделяется большое внимание в промышленных, медицинских и даже бытовых условиях для обеспечения комфорта человека. Например, эти устройства используются в микроэлектронной и автомобильной промышленности, а также в фармацевтике, пищевой промышленности, контроле влажности в больницах и домах, среди прочего [21]. Производительность датчика влажности напрямую связана со свойствами чувствительного материала, включая пористость, площадь поверхности, распределение пор по размерам и морфологию [31]. По аналогии с датчиками газа ожидается, что эти устройства будут иметь постоянный отклик, высокую чувствительность, малое время отклика, незначительный гистерезис, химическую и физическую стабильность, широкий диапазон рабочей влажности и низкую стоимость [32].

1.3 Полупроводниковые наноструктуры оксидов металлов

Полупроводящие оксиды металлов обширно применяются в электронике и оптоэлектронике при их включении в транзисторы, схемы или панельные дисплеи, а в последние годы - в печатную и бумажную электронику [33]. Впрочем, сенсорные технологии развивались на протяжении многих лет и продолжают развиваться, чтобы обеспечить благосостояние человека, качество и безопасность от продуктов питания до воздуха, а также защитить окружающую среду. ZnO , TiO_2 , SO_3 , $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, ZnO/SnO_2 и $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ являются образцами таких материалов и были интегрированы в различные типы датчиков, такие как датчики газа, показателей влажности, УФ-излучения и биодатчиков. Данные материалы способны принимать самые разнообразные структуры на наномасштабе, начиная от нанопроволок и заканчивая наносферами или нанолистами, что напрямую влияет на их производительность при распознавании.

1.3.1 Оксид цинка

Оксид цинка широко изучается с 1935 года из-за его интеграции в несколько приложений с особым интересом к электронным и оптоэлектронным устройствам на основе ZnO . ZnO — полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной 3,2–3,4 эВ и большой энергией связи экситона 60 мэВ при комнатной температуре [34]. При комнатной температуре и давлении ZnO кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита, в которой каждый анион окружен четырьмя катионами в углу тетраэдра [34]. Другие структуры могут выглядеть как «цинковая смесь» (термин происходит от таких соединений, как ZnS , которые могут представлять кубическую или гексагональную фазы) и «каменная соль» (с кубической фазой), но в условиях окружающей среды они не

являются термодинамически стабильными фазами. Гексагональная структура вюрцита ZnO имеет элементарную ячейку с параметрами решетки $a=0,3296$ нм и $c=0,52065$ нм [35] и отношением $c/a=1,602$, что соответствует пространственной группе $R\bar{6}3m$ [34]. Эта пространственная группа ZnO характеризуется наличием двух взаимосвязанных подрешеток ионов Zn^{2+} и O^{2-} , в которых каждый ион цинка окружен тетраэдром из четырех ионов кислорода [34]. Ионы цинка и кислорода расположены альтернативно вдоль оси c и имеют положительные и отрицательную полярные плоскости, богатые Zn^{2+} и O^{2-} соответственно. Эта тетраэдрическая координация Zn^{2+} и O^{2-} является источником полярной симметрии вдоль гексагональной оси [36]. Эта асимметрия вдоль оси c обусловлена анизотропным ростом кристаллитов 1D ZnO. Наиболее распространенный и стабильный кристалл ZnO имеет структуру вюрцита с четырьмя концами граней: полярные Zn (0001) и O (000 $\bar{1}$) грани, а также неполярные (10 $\bar{1}0$) грани, содержащие равное количество атомов Zn и O [38]. На рисунке 1 показано схематическое изображение граней гексагональной структуры вюрцита ZnO и атомная модель полярных и неполярных граней.

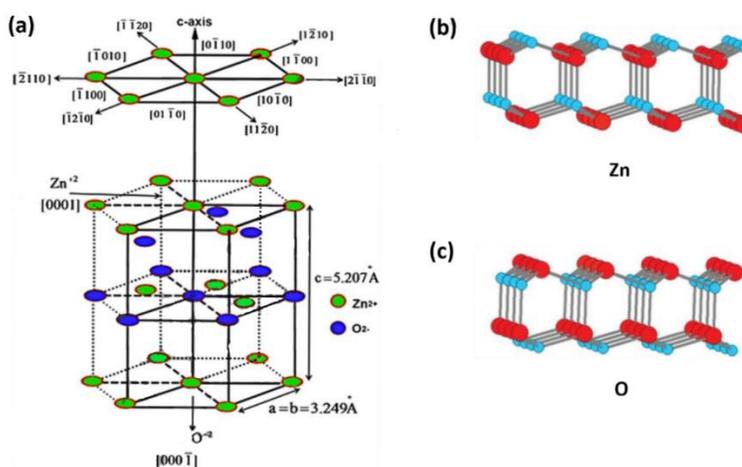


Рисунок 1 - (a) Схема элементарной ячейки гексагональной структуры вюрцита ZnO и соответствующее ионное положение Zn^{2+} и O^{2-} [37]; (b) и (c) Вид сбоку граней вюрцита ZnO с окончанием (0001) Zn и (000 $\bar{1}$) O соответственно [39]. Воспроизведено с разрешения Springer Nature [37] и Королевского химического общества (2018 г.) [39].

Хорошо известно, что полярные грани обладают химическими и физическими свойствами, отличными от неполярных граней, и что полярные грани с O-концом также имеют несколько иную электронную структуру [34]. Эти характеристики ответственны за обширные свойства ZnO, такие как пьезоэлектричество и спонтанная поляризация, являющиеся ключевым фактором роста кристаллов и образования дефектов [34].

При использовании в газоанализе или в других приложениях было обнаружено, что полярные грани с окончанием Zn (0001) более активны, чем полярные грани с окончанием O (000 $\bar{1}$) и неполярные (10 $\bar{1}0$) грани из-за обилия OH, который прилипает к низкокоординированным центры Zn, образующие высокоактивные радикалы OH [40].

Несколько авторов сообщили о росте различных наноструктур ZnO за последние несколько лет. Для получения наноструктур ZnO могут использоваться различные методы синтеза, такие как осаждение в химической ванне, электроформование, электроосаждение, осаждение с помощью лазерного потока (LAFD), а также гидротермальный/сольвотермальный синтез с использованием обычного или микроволнового нагрева [41]. В зависимости от метода синтеза, используемых прекурсоров и их концентрации, pH раствора или даже выбранных растворителей оксид цинка может представлять собой различные наноструктуры, начиная от наностержней, нановолокон, наноигл, нанопроволок, нанопластин, нанозвезд, тетраподов и заканчивая наночетками [41], как показано на рисунке 2.

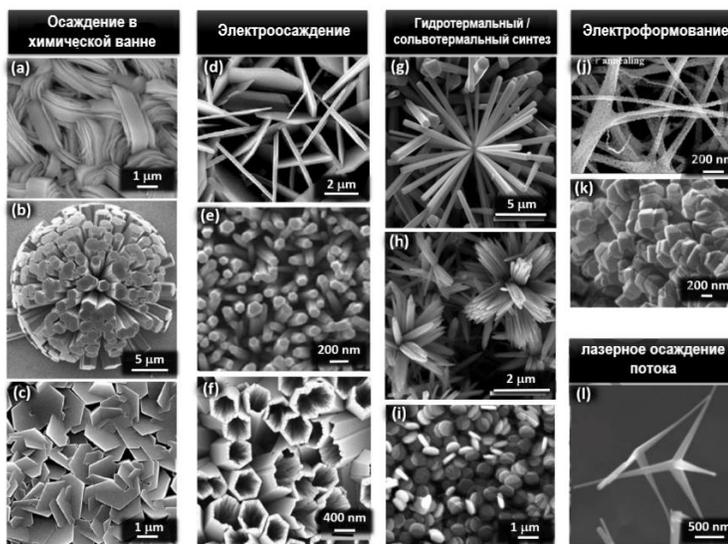


Рисунок 2 - Различные морфологии ZnO, полученные разными методами синтеза: (a), (b) и (c) осаждение в химической ванне [41]; (d), (e) и (f) – электроосаждение [42]; (g), (h) и (i) гидротермальный/сольвотермальный синтез [40]; (j) и (k) электроформование [43] и (l) лазерное осаждение потока [44].

Воспроизведено с разрешения Elsevier [40] и Королевского химического общества (2018) [45].

Оксид цинка считается доступным и экологически устойчивым материалом, нетоксичным и химически стабильным, что превращает его в подходящий материал для различных приложений, таких как полевые транзисторы [46],

солнечные элементы [47], пьезоэлектрические генераторы [46], фотокатализ [48], в качестве платформы для SERS-приложений [49]. и в датчиках [50].

Металлоксидные полупроводники широко используются в производстве недорогих и небольших устройств в качестве газовых датчиков для мониторинга окружающей среды и промышленного использования [51]. ZnO позволяет обнаруживать огромное количество разнообразных газов, таких как CO₂, H₂S, NO₂, NO, NH₃, C₃H₈ и CH₄ [51]. Определение содержания углекислого газа жизненно важно для жизнедеятельности человека. Использование бюджетных и высокочувствительных маленьких датчиков проявляет большой интерес для экологического мониторинга качества воздуха в зданиях и загрязненности окружающей среды (учитывая воздействие выбросов CO₂ на мировое потепление) [52].

Самые свежие исследования были направлены на миниатюризацию устройств, связываемую с повышением чувствительности. Таким способом, множество авторов изучают воздействие морфологии ZnO на обнаружение газа, поскольку обычным изменением его формы возможно улучшить показатели датчика, открывая новые пути для изготовления более селективных газовых сенсоров [53]. Гупта и соавт. [51] изучили чувствительность разнообразных наноструктур ZnO, нанопроводов, нановолокон и тетраподов к обнаружению H₂S и NO. Гупта обнаружил, что датчики на основе нанопоясок ZnO чувствительнее к газу NO, а тетраподы ZnO более чувствительны к обнаружению газа H₂S, в то время как нанопроволоки ZnO нечувствительны к обнаружению NO, H₂S, NH₃, CO и CH₄. Хорошая чувствительность нанолент к таким газам может быть обусловлена их маленькой толщиной (<20 нм) по отношению к диаметру нанопроволоки (>100 нм), что гарантирует большее отношение поверхности к объему. Установлено, что система реагирования при обнаружении H₂S связана с изменением сопротивления границ зерен, в то время как при нехватке обнаружения это связано с изменениями границ зерен и внутризеренного сопротивления [51].

Джонка и др. [53] изучали использование облачноподобных, изотропных и наностержневых наноструктур ZnO для обнаружения газов CO, NH₃ и C₃H₈. Наноструктуры наностержней ZnO показали более высокую чувствительность к обнаружению этого типа газов.

Оксиды азота, такие как NO и NO₂, представляют собой вредные для окружающей среды газы, образующиеся при сгорании в автомобилях и на заводах, и часто связаны с парниковым эффектом [54]. NO₂ является очень сильным окисляющим газом, поэтому реакция происходит непосредственно с поверхностью ZnO, а не с хемосорбированным на поверхности кислородом. Молекулы NO₂ затем будут поглощать электроны проводимости, увеличивая обедненную область на поверхности, тем самым уменьшая проводимость ZnO [55]. Несколько авторов изучали использование различных наноструктур ZnO для обнаружения газов NO и NO₂. Садек и др. [55] использовали нанопояса ZnO

для обнаружения газообразного NO_2 с концентрацией всего 0,51 ppm. Чо и др. [56] использовали наностержни ZnO и смогли обнаружить концентрацию газообразного NO_2 1 ppm. На рисунке 3 показаны несколько газов, полученных с помощью чувствительных слоев наноструктурированного ZnO .

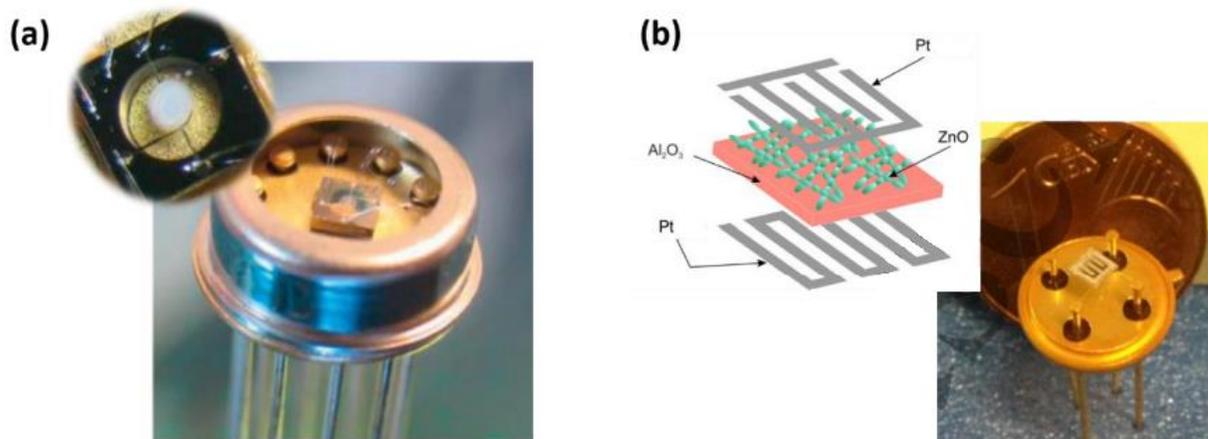


Рисунок 3 - (a) Миниатюрный газовый сенсор с чувствительным слоем ZnO для обнаружения газов CO , NH_3 и C_3H_8 [53]; (b) Схематическое и цифровое изображение датчика на основе ZnO для обнаружения газов NO_2 , H_2 и CH_4 [57].
Воспроизведено с разрешения Elsevier (2018) [53].

Еще один способ улучшить характеристики газового датчика ZnO — легирование оксида полупроводникового металла другими материалами. Дилонардо и др. [58] легировали наноструктуры ZnO наночастицами Au и смогли обнаружить газообразный NO_2 при концентрации 0,2 ppm, что показало общее время восстановления 30 секунд после удаления газа. Более того, Ли и соавт. [59] использовали наногетеропереход ZnO/NiO с пористой морфологией для обнаружения этанола. Ли удалось обнаружить 100 ppm этанола при 200°C . При использовании гетероперехода механизм восприятия может быть результатом двух факторов. ZnO является полупроводником n-типа и в присутствии этанола будет происходить взаимодействие с O^{2-} , O^- на поверхности кристалла, приводящее к увеличению проводимости. С другой стороны, NiO является полупроводником p-типа, молекулы восстановительного этанола будут реагировать с ионами кислорода, адсорбированными на поверхности NiO , и высвободят электроны, которые будут рекомбинировать с дырками в NiO p-типа, что приведет к уменьшению концентрации дырок и, как следствие, к повышению резистентности [59]. Молекулы этанола также могут соединяться с дырками в наноструктурах NiO и образовывать промежуточные молекулы CH_3CHO , которые будут реагировать с поглощенным кислородом, что приводит к повышенной чувствительности этанола к этому типу гетероперехода [59]. Кроме того, сообщалось, что в сенсоре гетероструктуры электроны будут

переноситься с ZnO n-типа на NiO p-типа, а дырки — наоборот, до тех пор, пока система не достигнет равновесия на уровне Ферми. Это приведет к образованию слоя истощения дырок и увеличению количества хемосорбированных форм кислорода. Увеличение количества таких частиц позволяет большему количеству поверхностных хемосорбированных форм кислорода участвовать в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности чувствительного материала и, таким образом, вызывать повышенное изменение сопротивления датчика [60].

Контроль уровня влажности имеет большое значение в некоторых средах, таких как чистые помещения, управление пищевыми продуктами, медицинские помещения и хранилища химических веществ [61]. При использовании наноструктур ZnO ожидается, что импеданс датчика увеличивается с увеличением количества адсорбированной воды на поверхности датчика и что датчики имеют низкий гистерезис, высокую чувствительность с коротким временем восстановления. Некоторые исследователи изучали использование наноструктур ZnO в приложениях для измерения влажности.

Ганем и др. [61] изготовили датчик влажности ZnO, который показал изменение удельного сопротивления в присутствии влажности, меняющейся в пределах 15-95 %, с гистерезисной ошибкой 2% при 100 °C. Также Herrán et al. [62] использовали наночастицы ZnO для контроля влажности при комнатной температуре. Благодаря времени отклика 5 секунд Эрран смог измерить влажность в диапазоне от 0 до 80%.

Также в случае с датчиками влажности возможно улучшение сенсорных свойств за счет синтеза композиционного наноструктурного материала. Син и др. В работе [63] изготовлены датчики влажности на основе кубических структур ZnO/SnO₂. Преимущества использования составного сенсора заключаются в более высокой термической стабильности и повышенной подвижности электронов. При использовании кубической структуры ZnO/SiO₂ Син смог получить чувствительность 22,5 при относительной влажности 90%, что намного выше по сравнению со значениями чувствительности 7,5 и 2,3, полученными только с ZnO или SnO₂ соответственно [63]. Тот же самый композит ZnO/SiO₂ использовали Qing et al. [64]. Мезопористый ZnO/SiO₂, произведенный Qing, имел большую площадь поверхности с однородными структурированными порами, которые усиливали адсорбцию водяного пара на поверхности, повышая чувствительность. Созданный датчик показал улучшенное определение влажности в диапазоне от 11 до 95% относительной влажности, с временем отклика 50 секунд и максимальным гистерезисом влажности 2% [64].

Лейлей и др. [65] сообщили об использовании композита ZnO/TiO₂ для обнаружения влажности. Основным недостатком использования ZnO в датчиках влажности является тот факт, что этот полупроводниковый материал может быть очень гидрофобным, что затрудняет улучшение чувствительности. С другой стороны, TiO₂ является гидрофильным материалом из-за наблюдаемой

диссоциативной адсорбции воды в местах дефектов Ti^{3+} . Тем не менее использование этого материала может иметь некоторые недостатки, такие как высокая стойкость, выраженный гистерезис и кратковременная стабильность [65]. Таким образом, использование композита ZnO/TiO_2 в качестве дополнительных материалов будет способствовать улучшению свойств датчика влажности. Композит наностержней ZnO/TiO_2 , произведенный Leilei et al. [65] продемонстрировали значительное повышение чувствительности по сравнению с одиночными датчиками ZnO или TiO_2 , с увеличением на 31 и 1380 соответственно. Использование покрытия TiO_2 улучшит адсорбцию воды на поверхности сенсора благодаря шероховатой поверхности TiO_2 и его замечательной гидрофильности. Кроме того, с увеличением влажности капиллярная конденсация будет происходить в порах с меньшим радиусом, чем критический радиус Кельвина (поверхность TiO_2 и граница раздела ZnO/TiO_2). Образование этих пор обусловлено наноразмерными границами зерен оболочки TiO_2 . Введение этой оболочки приводит к адсорбции большего количества молекул воды за счет увеличения гидрофильности площади поверхности и индукции капиллярной конденсации. Это явление будет способствовать поляризации адсорбированных молекул воды и вызывать ускоренный отклик емкости [65]. На рисунке 4 показана модель адсорбции, предложенная Leilei et al. [65].

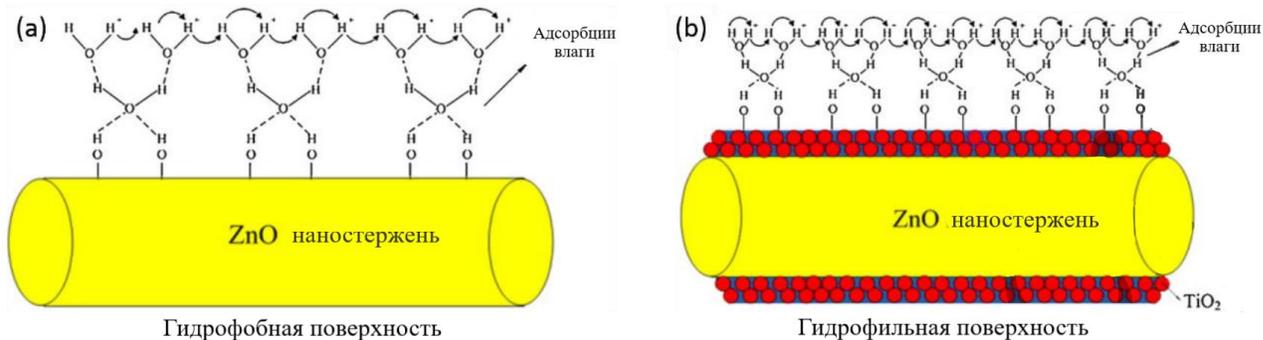


Рисунок 4 - Модели адсорбции влаги для (a) наностержней ZnO ; (b) композитные наностержни ZnO/TiO_2 [65]. Воспроизведено с разрешения Elsevier (2018).

УФ фотоотклик материала ZnO впервые наблюдал Моллоу в 1950-х годах [66]. С тех пор оксид цинка был одним из наиболее изученных оксидных материалов, используемых в УФ-датчиках. Первоначально исследователи сосредоточили свое внимание на разработке датчиков на основе тонких пленок ZnO , однако эти пленки имели некоторые внутренние недостатки, такие как медленное время отклика и скорость восстановления. Так, в последнее десятилетие многие авторы сообщали об использовании наноструктур ZnO (таких как наностержни, нанозвезды и тетраподы) с целью увеличения

фотоотклика за счет увеличения площади поверхности сенсора [67]. В связи с тем, что фотоотклик ZnO связан с адсорбцией и десорбцией хемосорбированного кислорода из полярных граней (0001), использование одномерных наноструктур дает некоторые преимущества из-за большого отношения поверхности к объему, что позволяет увеличить фотоотклик сенсора и/или уменьшить активной области (очень важно для миниатюризации приборов) [66]. Многие факторы могут влиять на чувствительность УФ-датчика ZnO, включая подложку, морфологию частиц ZnO или даже конфигурацию датчика. Аленеzi и др. [68] разработали серию гибких датчиков с различными конфигурациями, которые представляли различные значения реакции фототока. С помощью мостиковой наноразмерной конфигурации Alenezi et al. [68] смогли улучшить чувствительность благодаря сверхбыстрому времени отклика (90 мс), а также быстрому времени восстановления (210 мс). Пиментел и др. сообщили о серии исследований, демонстрирующих производство УФ-сенсоров ZnO, построенных на жестких или гибких подложках (стекло или ПЭТ / ПЭН), а также на подложках на основе целлюлозы [69]. На рисунке 5 показаны УФ-датчики ZnO, изготовленные на подложках из целлюлозы и стекла.

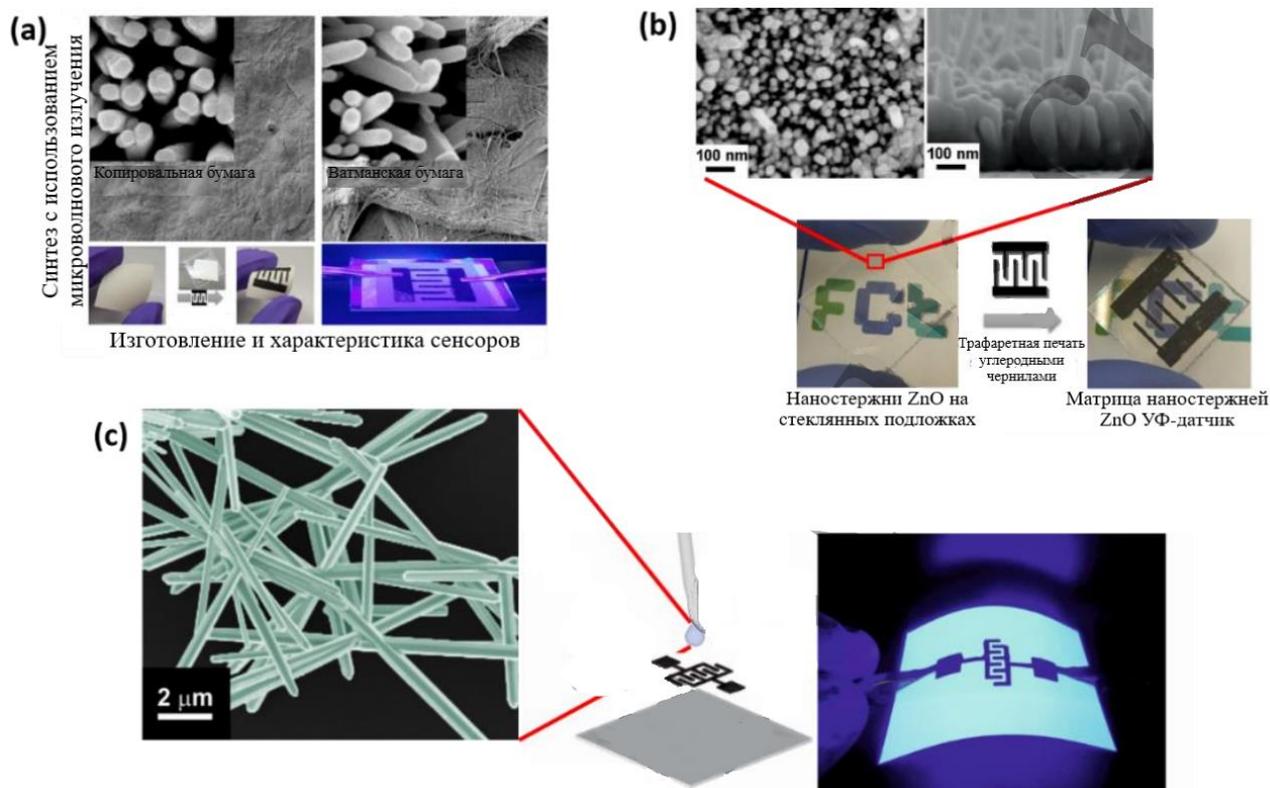


Рисунок 5 - (a) УФ-датчик ZnO, изготовленный на кальке и ватмане [70]; (b) Прозрачный УФ-датчик, изготовленный на стеклянной подложке [71]; (c) УФ-датчик, изготовленный из нанопроволок ZnO поверх графитовых электродов, трафаретная печать на бумажной подложке [69]. Воспроизведено с разрешения

MDPI [70] и [71] и публикаций ACS «Copyright (2018) American Chemical Society» [69].

Недостатком использования наноструктур ZnO для УФ-зондирования является низкое значение фототока, в основном из-за малого размера отдельных нанопроволок. В исследованиях используются различные методологии для улучшения фотоотклика УФ-датчиков ZnO. Бай и др. [71] показали разницу между использованием нанопроволок ZnO, выровненных горизонтально вдоль подложки, и использованием тех же нанопроволок, расположенных вертикально против подложки. С помощью процесса переноса можно было преобразовать вертикально ориентированные нанопроволоки в хорошо выровненные горизонтальные ориентации и, таким образом, увеличить ток фототока с 1,8 мкА до 12,22 мА с отношением тока включения/выключения 82000 [71].

Одной из наиболее важных характеристик, изучаемых научным сообществом, является миниатюризация сенсора. Портативные и небольшие фотодетекторы имеют широкий спектр применений, таких как контроль дозы УФ-излучения для профилактики рака кожи, оптическая связь, а также в астрономии [72]. Насири и др. [72] изготовили маленькие фотодетекторы ZnO с превосходной селективностью и миллиамперными фототоками. Был использован метод синтеза в пламени распыления (см. рисунок 6 (а)), в результате которого были получены наночастицы ZnO диаметром 19 нм. Высокая чувствительность этого сенсора в основном обусловлена очень чистой поверхностью кристалла и очень малым размером частиц, образующих сверхпористую пленку наночастиц ZnO, что обеспечивает увеличение фототока с 260 мкА до 1,2 мА [72].

Еще одна очень интересная концепция применения УФ-датчиков представлена Park et al. [66]. Парк смог создать платформу для беспроводных УФ-датчиков на основе наностержней ZnO, где собранные сигналы в реальном времени отправляются на смартфон через соединение Bluetooth с чувствительностью до 0,55 А Вт-1, временем отклика 3,1 с и временем восстановления 1,25. с. На рисунке 6 (b) представлена фотография измерения фототока смартфоном.

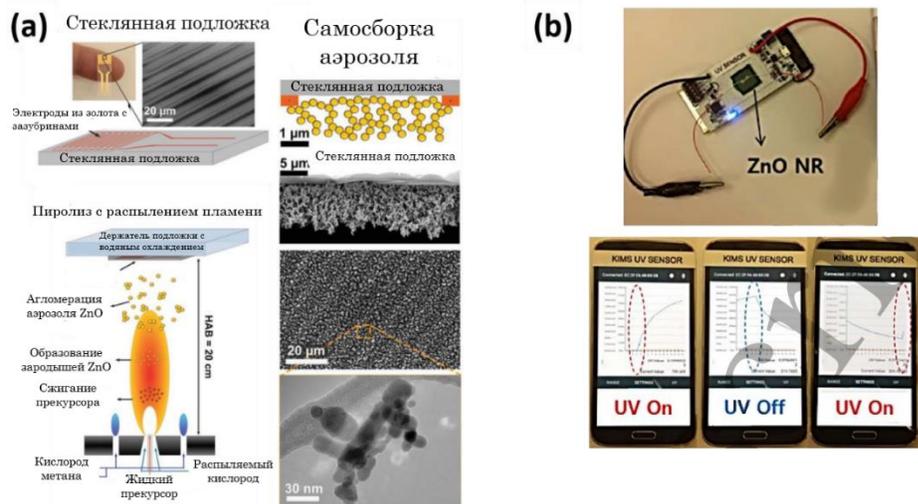


Рисунок 6 - (а) Схема изготовления фотодетектора ZnO методом пламенного пиролиза [72]; (b) Фотографическое изображение УФ-датчика ZnO, подключенного по Bluetooth к смартфону [66], где видно изменение фототока при включении/выключении циклов УФ-излучения. Воспроизведено с разрешения John Wileand Sons [72] и Королевского химического общества (2018 г.) [66]

1.3.2 Диоксид титана

TiO_2 — полупроводник n-типа, обычно находящийся в аморфном состоянии или в виде трех кристаллических фаз: тетрагональной фазы — анатаза и рутила и орторомбической фазы — брукита [73]. Рутил является наиболее стабильной фазой, в которой и анатаз, и брукит метастабильны, превращаясь при нагревании в рутил [74]. Сообщается, что фазовое превращение аморфного состояния в анатаз происходит от 300 до 500 °C, а дальнейшее превращение в рутил происходит при 600-1000 °C [75].

Тетрагональные структуры рутила и анатаза содержат шесть и двенадцать атомов на элементарную ячейку соответственно. Для обеих фаз каждый атом Ti координирован с шестью атомами O, а каждый атом O координирован с тремя атомами Ti. Октаэдр TiO_6 слегка искажен, две связи Ti-O несколько больше, чем остальные четыре, при этом некоторые валентные углы O-TiO искажены от 90° (большее искажение в анатазе, чем в рутиле). Структуры кристаллов рутила и анатаза состоят из цепочек октаэдров TiO_6 , имеющих четыре общих ребра у анатаза и два у рутила. В случае брукита он имеет искаженные октаэдры TiO_6 , имеющие три ребра. Кроме того, брукит имеет восемь формульных единиц в орторомбической ячейке, в которых межатомные расстояния и валентные углы O-Ti-O аналогичны таковым у рутила и анатаза, тем не менее он имеет шесть различных связей Ti-O [76]. Элементарные ячейки рутила, анатаза и брукита

представлены на рисунке 7.

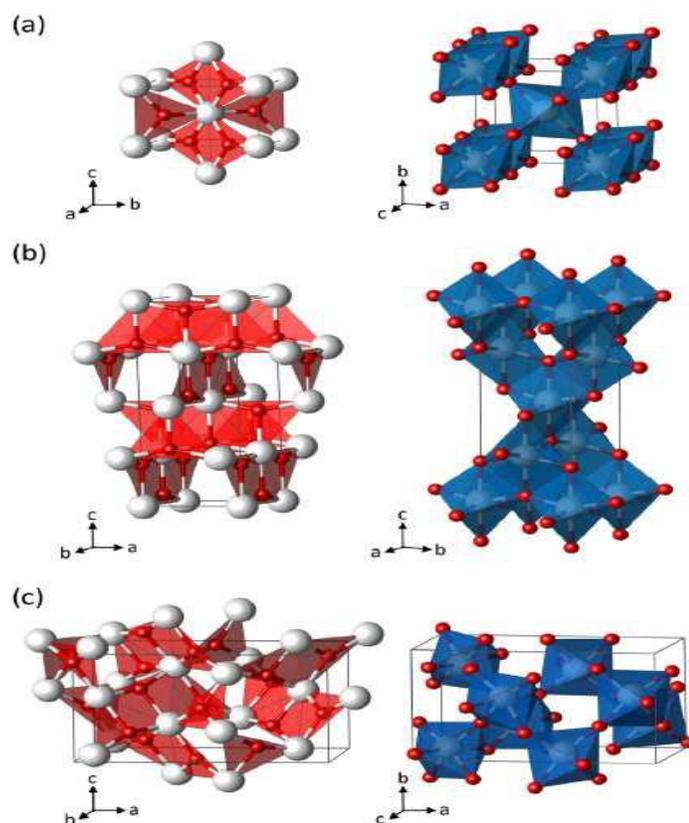


Рисунок 7 – Представление плоских строительных блоков Ti_3O (слева) и полиэдров TiO_6 (справа) для фаз TiO_2 : рутил (а), анатаз (б) и брукит (с) [77]

TiO_2 представляет собой материал с широкой запрещенной зоной, обычно имеющий оптическую ширину запрещенной зоны 3,0 и 3,2 эВ для рутила и анатаза соответственно [78] и от 3,13 до 3,40 эВ [78] для брукита. Тем не менее, его оптическая ширина запрещенной зоны для наноструктурированных материалов может быть изменена путем добавления структурных дефектов или легирования неметаллическими и металлическими элементами также для уменьшения ширины запрещенной зоны [79]. TiO_2 имеет высокий показатель преломления (2,71 для рутила, 2,53 для анатаза и 2,64 для брукита [80]), высокую диэлектрическую проницаемость (тонкие пленки TiO_2 от 40 до 86 [81]) и высокое удельное сопротивление, достигающее до 108 Ом·см. [82]. Параметры решетки для рутила ($P42/mnm$) составляют $a = 0,4594$ нм и $c = 0,2958$ нм, в то время как параметры решетки анатаза ($I41/amd$) составляют $a = 0,3785$ нм и $c = 0,9515$ нм, а для брукита ($Pbca$) параметры решетки $a = 0,9184$ нм, $b = 0,5447$ нм и $c = 0,5145$ нм [83].

Сообщалось о нескольких методах получения наноструктур или тонких пленок TiO_2 , включая золь-гель метод [84], влажные химические методы [85],

термическое испарение [86], распыление [87], электроосаждение [88], гидротермальный и сольвотермический синтез. [89], микроволновое облучение [90] среди прочих. Сообщалось о различных и отчетливых структурах наноматериалов TiO_2 , особенно в виде наночастиц, включая нанопроволоки, наностержни, нанотрубки, нанопояса, нановискеры, наносферы и другие [91].

Известно, что TiO_2 считается недорогостоящим, экологически стабильным, химически стабильным, нетоксичным, биосовместимым и безвредным для окружающей среды источником [92], что позволяет использовать его для большинства применений, начиная с солнечных элементов [93], самоочистки [94], фотокатализа [90], производства H_2 [95], Рекуперация CO_2 [96], датчики [97] и другие. Анатаз является предпочтительной фазой для интеграции солнечных элементов, поскольку он обладает высокой подвижностью электронов, низкой диэлектрической проницаемостью и меньшей плотностью [98]. TiO_2 широко исследовался на предмет фотокаталитического выделения H_2 , фотоэлектрохимического расщепления воды, восстановления CO_2 до углеводов и разложения загрязняющих веществ в течение многих лет. Ожидается, что с точки зрения фотокаталитической активности анатаз будет демонстрировать непрямую запрещенную зону, которая меньше, чем его прямая запрещенная зона. Рутил представляет собой прямую запрещенную зону или непрямую запрещенную зону, сравнимую с прямой. Известно, что полупроводники с непрямой запрещенной зоной обычно имеют более длительное время жизни носителей заряда, и, таким образом, более длительное время жизни электронно-дырочной пары будет способствовать участию носителей заряда в поверхностных реакциях [99]. Тем не менее сообщалось, что смесь обеих фаз проявляла более высокую фотокаталитическую активность, чем чистые фазы [100]. В случае брукита этот материал является наименее изученной полиморфной модификацией TiO_2 , однако сообщалось, что он проявляет более высокую фотокаталитическую активность, чем анатаз или рутил [101].

Лю и др. [102] сообщили о гидротермальном синтезе нанокристаллов TiO_2 с разным процентным содержанием открытых граней $\{001\}$, демонстрирующих сенсорные реакции р-типа и n-типа по отношению к этанолу. В другом исследовании датчики из нанопроволоки TiO_2 продемонстрировали превосходную селективность и высокую чувствительность вплоть до 100 частей на миллион NO_2 при комнатной температуре со временем отклика и восстановления 10 с и 19 с соответственно. Кроме того, нанопроволоки продемонстрировали хорошую воспроизводимость и селективность в отношении различных мешающих газов, таких как NH_3 , H_2 и CH_4 [103]. Наноструктурированные пленки TiO_2 , состоящие из различных морфологий, наночастиц и нанотрубок, были синтезированы гидротермальным методом, и было показано, что сенсорные пленки, состоящие из нанотрубок, демонстрируют высокую сенсорную реакцию на толуол [104].

Также известно, что хорошо упорядоченные пористые структуры оксида

металла очень эффективны для улучшения восприятия газов, в которых эта пористость увеличивает площадь поверхности материала, усиливая его взаимодействие с газообразными частицами. Сообщалось о губчатых слоях TiO_2 с двойной пористостью в мезо- и наномасштабе, которые проявляли чувствительность 44 ppm к этанолу при 250°C . Кроме того, было продемонстрировано, что реакция материала не зависит от влажности окружающей среды, а время отклика составляет всего ~ 10 с [105].

Другим широко используемым подходом является легирование небольшими металлическими кластерами.

Легирование окажет значительное влияние на оксиды металлов, в которых преобладает химия дефектов (через кислородные вакансии). Кислородные вакансии считаются важными реактивными агентами для некоторых адсорбатов, так что поверхностные реакции зависят от этого типа точечных дефектов [25]. Руис и др. [106] сообщили об эффекте легирования TiO_2 хромом, в котором было замечено, что добавление Cr замедляет превращение TiO_2 в анатаз-торутил, кроме того, эти материалы оказались чувствительными к 1000 ppm CO, а также к NO_2 . В другом исследовании были описаны золь-гель пленки TiO_2 , легированные наночастицами золота, которые использовались как оптические и кондуктометрические датчики для обнаружения CO и H_2 [107]. Также сообщалось, что комбинация различных оксидов превосходит ограничения каждого материала оксида металла. Карни и др. [108] изготовили пленки со структурой нановолокна $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, которые были протестированы на обнаружение H_2 . Эта комбинация позволила повысить чувствительность к газам TiO_2 и снять ограничения датчиков SnO_2 , использующих низкотемпературную хемосорбцию (до 400°C) газов на поверхности. При температуре выше 400°C SnO_2 демонстрирует плохие чувствительные характеристики, в то время как TiO_2 стабилен при более высоких температурах.

Что касается датчиков влажности, известно, что TiO_2 обладает превосходной чувствительностью к влажности с предпочтительно гидрофильным свойством, возникающим из-за поверхностных дефектов, то есть дефектных участков Ti^{3+} или кислородных вакансий, которые могут адсорбировать молекулы воды в атмосфере [109]. Тем не менее датчики влажности на основе TiO_2 , о которых сообщается, обычно демонстрируют ограниченную чувствительность из-за низкого отношения поверхности к объему, высокого сопротивления или плохого процесса переноса заряда однофазного материала TiO_2 . Таким образом, было разработано несколько подходов для преодоления этих ограничений. Сообщалось, что ультратонкие двумерные наноленты TiO_2 с высокой удельной площадью поверхности и поверхностными кислородными вакансиями обладают сверхвысокими характеристиками восприятия влажности. Эти наноструктурированные датчики показали значительное изменение импеданса от RH 11% до 95%, короткое время отклика (3 с) и время восстановления (50 с), а также небольшой гистерезис $\sim 4,6\%$ [109]. Лин и др. [110] сообщил о датчике

влажности на основе графена/ TiO_2 , который при относительной влажности 12–90 % продемонстрировал отклик чувствительности ($S = 151$) и значение гистерезиса влажности $< 0,39$ %. В другом исследовании были описаны гибкие сенсоры на основе TiO_2 и проводящих полимеров. Эти датчики влажности продемонстрировали гистерезис (диапазон 30–90% относительной влажности) при 2% относительной влажности с временем отклика 30 с и временем восстановления 45 с [111]. Легирование TiO_2 также рассматривалось для изготовления усовершенствованных датчиков влажности. Заре и др. [112] сообщили о влиянии легирования TiO_2 серебром на чувствительность к влажности, тогда как Vuvailo et al. [113] показали, что наноматериал на основе TiO_2 , легированный LiCl , позволяет производить проводящие тонкопленочные сенсоры. Последние датчики были измерены в диапазоне относительной влажности 5-95 % и показали 0,75 и 1 с для отклика датчика и времени восстановления соответственно.

В последнее время TiO_2 рассматривается как хорошая альтернатива наиболее часто используемым УФ-датчикам, т.е. датчикам на основе кремния [114], поскольку TiO_2 обладает высокой фотоактивностью и стабильностью при УФ-облучении из-за ширины запрещенной зоны [115,]. Высокоориентированные массивы наностержней TiO_2 рутила были синтезированы гидротермальным методом и испытаны в качестве УФ-сенсоров, достигающих фототока $12,87 \text{ мкА см}^{-2}$ при воздействии УФ-света 365 нм. В другом исследовании анодные массивы нанотрубок анатаза TiO_2 были протестированы в качестве УФ-сенсоров, показавших высокую чувствительность 13 А Вт^{-1} при $\lambda = 312 \text{ нм}$ и быстрый отклик с временем нарастания и временем затухания 0,5 и 0,7 с соответственно [117]. Эпитаксиальные тонкие пленки TiO_2 были изготовлены на монокристаллических подложках LaAlO_3 методом ВЧ-магнетронного напыления, и датчик показал максимальный фотоотклик $3,63 \text{ А Вт}^{-1}$ на длине волны 310 нм и сверхвысокую скорость отклика ($\sim 90 \text{ нс}$) [118]. Наноразветвленные массивы TiO_2 были интегрированы в УФ-датчики с автономным питанием. Фоточувствительность увеличилась с 0,03 до 0,22 А/Вт , демонстрируя превосходную спектральную селективность и быстрый отклик (время затухания 0,05 с) [119].

Д. Нуньес и соавт. [116] сообщили о микроволновом синтезе наноструктурированных пленок TiO_2 , выращенных на бактериальной целлюлозе (BNC), кальке и подложках из полиэфирной пленки для производства гибких и одноразовых УФ-датчиков (рисунок 8). УФ-устройства показали чувствительность $0,33 \text{ мкА Вт}^{-1}$, $0,16 \text{ мкА Вт}^{-1}$ и $0,07 \text{ мкА Вт}^{-1}$ для пленок TiO_2 , выращенных на BNC, кальке и полиэфирных подложках соответственно. Структурные характеристики пленок и подложек TiO_2 коррелировали с различиями в УФ-фотодетектировании.

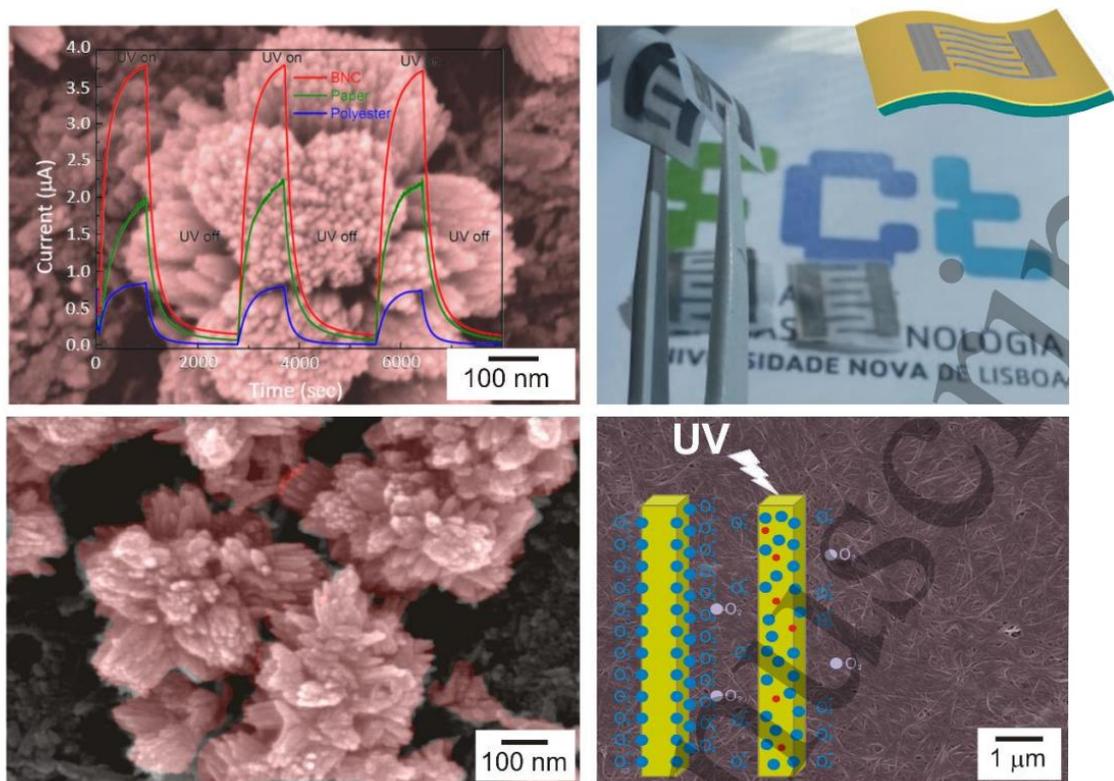


Рисунок 8 - Наноструктурированные пленки TiO_2 , состоящие из структур, подобных цветку наностержней, для интеграции в качестве фотоактивного слоя гибких УФ-датчиков. Пленки выращивались на кальке, бактериальной nanoцеллюлозе и полиэфирных подложках. Были исследованы циклические характеристики фотодетекторов при напряжении 10 В и источнике УФ излучения с длиной волны 360 нм. Представлены принципиальные схемы процессов темнового и УФ-облучения. Изображения воспроизведены с разрешения Springer Nature (2018) [116].

В последние годы быстро растет число приложений для обнаружения оксидов металлов, в том числе в биосенсорах. Что касается биосенсоров, то эти устройства представляют собой быстро развивающуюся область аналитической химии с предполагаемым ежегодным приростом в 60% [120]. Этот импульс исходит от отрасли здравоохранения, качества и безопасности пищевых продуктов, а также от мониторинга окружающей среды. Что касается использования TiO_2 в биосенсорах, несколько исследований были сосредоточены на создании одномерных наноструктур, образующих непрерывные массивы [121]. Использование массивов нанотрубок/наностержней TiO_2 связано с большой площадью внутренней поверхности, отрицательным поверхностным зарядом и высоким показателем преломления этих массивов, позволяющих вводить биомолекулы и высокой чувствительностью к аналитам [121]. Мун и др. сообщили о производстве массивов нанотрубок TiO_2 для оптического

интерферометрического биозондирования без меток с использованием зонда захвата белка А и анализируемого вещества иммуноглобулина. Массивы мезопористых нанотрубок TiO_2 имели иммобилизованную глюкозооксидазу (GO) для создания биосенсора для амперометрического обнаружения глюкозы. Сообщается, что амперометрический отклик глюкозы на электроде GO/ TiO_2 пропорционален концентрации глюкозы в диапазоне от 0,1 до 6 мМ с чувствительностью $0,954 \text{ мкА мМ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ [122]. Ху и др. [121] изготовили массивы нанотрубок TiO_2 , легированных углеродом, для одновременного обнаружения 5-гидрокситриптамина и аскорбиновой кислоты, которые также могут быть легко регенерированы фотокаталитически для восстановления их высокой селективности и чувствительности. Гао и др. [123] сообщили о нанокompозитном графене/наностержнях TiO_2 /хитозане, модифицированном углеродно-ионной жидкостью, для производства электрохимического биосенсора ДНК для обнаружения трансгенной соевой последовательности MON89788. Целевая последовательность оцДНК была обнаружена в диапазоне от $1,0 \times 10^{-12}$ до $1,0 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} с пределом обнаружения $7,21 \times 10^{-13}$ моль л^{-1} .

В другом подходе наночастицы TiO_2 использовались для получения нанокompозита с нанолитами оксида графена. Амперометрический отклик биосенсора глюкозы, изготовленного из композита TiO_2 -графен, был линейным в зависимости от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до 8 мМ при -0,6 В. Наибольшая чувствительность была показана при $6,2 \text{ мкА мМ}^{-1} \text{ см}^2$, а биосенсор глюкозы на основе на композите TiO_2 -графен показал более высокую каталитическую эффективность для окислительно-восстановительного потенциала глюкозы, чем биосенсор на чистом TiO_2 и графене [124]. В другом исследовании продемонстрирована иммобилизация ферментов амперометрическими биосенсорами с наночастицами TiO_2 для обнаружения соединений фенола [125].

1.3.3 Оксид олова

SnO_2 представляет собой полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной ($E_g \sim 3,6$ эВ для объема при комнатной температуре). SnO_2 имеет тетрагональную структуру ($a=b=0,4737$ нм и $c=0,3186$ нм), аналогичную структуре рутила [126] с пространственной группой $P4_2/mnm$ (136) [127]. SnO — полупроводник p-типа с прямой шириной запрещенной зоны 2,5–3,0 эВ и непрямой шириной запрещенной зоны 0,5–0,7 эВ [128]. Происхождение p-типа проводимости SnO в основном связывают с вакансиями Sn и междоузлиями O. Кроме того, сообщалось, что естественный характер p-типа SnO приводит к более эффективному пути транспорта дырок и более высокой подвижности дырок из-за более близкого расположения компонентов Sn^{-5s} и O^{-2p} [129]. SnO также имеет тетрагональную структуру ($a=b=0,37986$ нм, $c=0,48408$ нм) с пространственной группой $P4/nmm$ (129) [130].

Элементарная ячейка SnO_2 состоит из двух атомов металла и четырех атомов кислорода. Каждый атом Sn расположен в центре шести атомов O, почти образуя углы правильного октаэдра. Атомы кислорода окружены тремя атомами Sn, которые приближаются к углам равностороннего треугольника [131]. В случае SnO этот материал имеет слоистую структуру со слоистыми пирамидами Sn-O-Sn, где атомы кислорода тетраэдрически связаны с атомами олова. Атомы Sn расположены в вершинах правильных пирамид с квадратным основанием, основанных на атомах O. Элементарные ячейки тетрагональных SnO_2 и SnO представлены на рисунок 9.

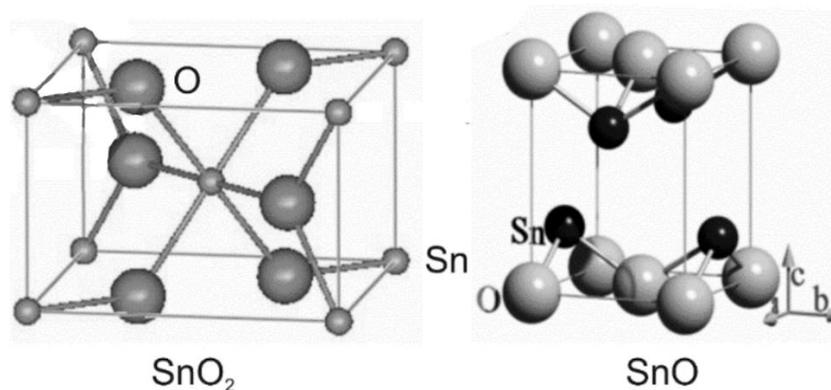


Рисунок 9 - Элементарные ячейки как SnO_2 [132], так и SnO [133].
 Воспроизведено с разрешения MDPI [132] и APS Physics (2018) [133].

SnO образуется на начальной стадии окисления Sn и является метастабильной фазой, которая превращается в SnO_2 даже в отсутствие кислорода при воздействии определенной температуры. Конкретная температура для превращения SnO в SnO_2 неизвестна, варьируется от 250 до 600 °C и зависит от нескольких факторов, таких как метод осаждения, начальная концентрация кислорода, температура отжига и влажность [134]. Тем не менее, принято считать, что SnO нестабилен при температуре выше 270 °C по сравнению с SnO_2 , что делает его часто известным в качестве прекурсора или промежуточной фазы при производстве наноструктур SnO_2 [134].

Сообщалось о нескольких методах получения наноструктур и тонких пленок SnO и SnO_2 , включая гидротермальный синтез [135], микроволновое облучение [136], метод осаждения [137], золь-гель метод [138], RF магнетронное распыление [139], спрей-пиролиз [140] и другие. Материал, легированный SnO_2 , играет важную роль в качестве прозрачного проводящего оксидного материала с замечательными электрическими и оптическими свойствами в виде тонких пленок [141]. Сурьма, индий и фтор являются примерами легирующих элементов. Электрические свойства пленок SnO_2 критически зависят от стехиометрии кислорода [140]. При переходе к наноструктурам сообщалось о

нескольких нано- и микроструктурах как для SnO, так и для SnO₂, таких как наночастицы [141], наностержни [142], нанопояса [143], нановискеры [144], нанопроволоки. [145], наноцветы [146], сферы [147] и другие.

И SnO, и SnO₂ использовались во многих приложениях, таких как тонкопленочные транзисторы [139], аноды для литий-ионных аккумуляторов [148], разделение воды для производства водорода [149], фотокатализ [150] и датчики. В последнем приложении широко применяется SnO₂ с упором на обнаружение газа. Фактически, SnO₂ является одним из наиболее часто используемых материалов в качестве газовых сенсоров [151]. Несколько наноструктур SnO₂ были исследованы для обнаружения различных газов, таких как этанол, H₂, O₂, CO, NO, NO₂ и NH₃, при умеренной температуре, благодаря его быстрому отклику, высокой энергии связи экситона, высокой химической стабильности, заметным селективностью и низкой стоимостью [152]. В исх. [152] было показано, что датчики этанола на основе полых сфер SnO₂, собранных из нанолистов, показывают реакцию от 2,4 до 23,5 для 10–500 частей на миллион этанола, а на уровне частей на миллиард показывают реакцию 1,1 для 500 частей на миллиард этанола. Время отклика датчика составило около 5 с (рисунок 10 (a) и (b)). Наночастицы SnO₂ также были получены с использованием гидротермального синтеза в обычной печи (рисунок 10 (c)). Хуанг и др. [153] сообщили о пористых цветкообразных наноструктурах SnO₂ для газовых сенсоров (рисунок 10 (d)). Отклики сенсора на 100 ppm этанола и н-бутанола составили 42,6 и 77,2 соответственно при рабочей температуре 240 °C. Кроме того, эти сенсоры хорошо реагировали на метанол, 2-пропанол и ацетон. Ссылка [150] продемонстрировали иерархические ультратонкие нанолисты на основе SnO₂, которые были испытаны в качестве газовых сенсоров для этанола, аммиака, бензола, ацетона, толуола, метанола и диэтилового эфира. Чувствительность сенсора к этанолу с концентрацией 5 частей на миллион составляет около 5,13, которая увеличивается до 183,8 для этанола с концентрацией 500 частей на миллион. Время отклика и восстановления иерархических наноструктур на 100 ppm этанола составило 1 и 2 с соответственно. Отклики этого сенсора на восемь газов также сравнивались, и наибольший отклик наблюдался только для этанола со значением до 44,7, что свидетельствует о хорошей селективности сенсора по этанолу. В другом исследовании нанопроволоки SnO₂ квадратной формы, образующие сферическую сверхструктуру, были испытаны в качестве газовых сенсоров. Эти датчики показали чувствительность 5,5 для концентрации ацетона всего 20 частей на миллион, а время отклика и восстановления составило 7 и 10 с соответственно [154]. Сенсоры наностержня SnO₂ также сообщались в [155], демонстрируя чувствительность 31,4 для 300 частей на миллион этанола со временем отклика и восстановления около 1 с. Лю и др. [156] сообщили о трубчатых наномембранах SnO₂, изготовленных по технологии скручивания. Сенсор продемонстрировал очень стабильный отклик на обнаружение ацетона при концентрации 20 частей на миллион. Куанг и др. [157] сообщили об

иерархических наноструктурах SnO_2 , состоящих из множества одномерных наностержней и протестированных в качестве газовых сенсоров. Отклики датчиков с шестью различными концентрациями этанола (5, 10, 25, 50, 75 и 100 ppm) составили 7, 13, 32, 44, 59 и 72 соответственно (рисунок 10 (f)).

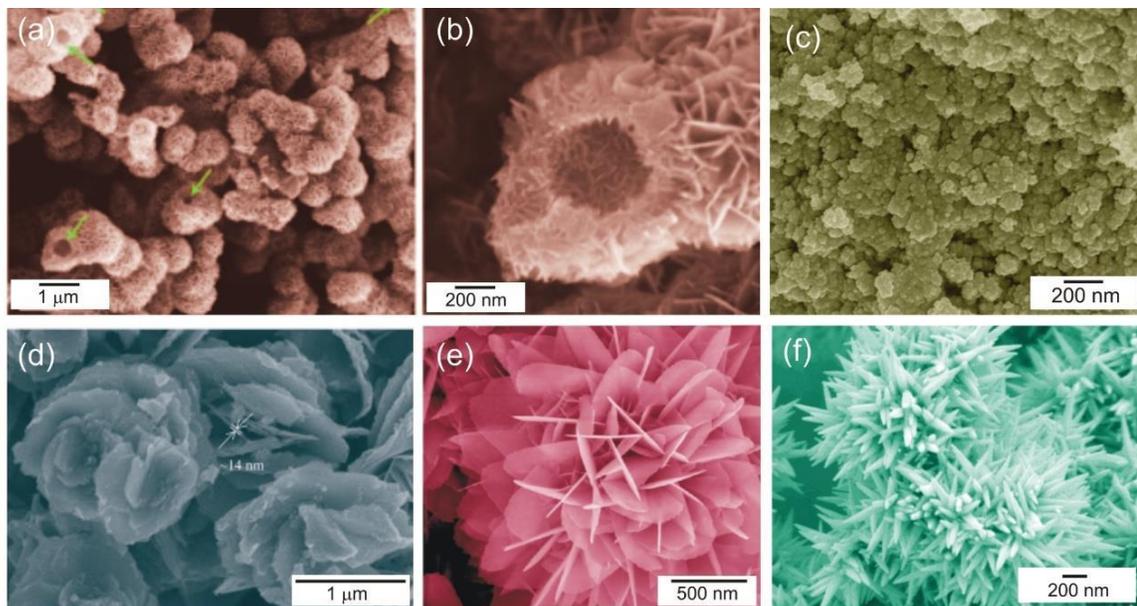


Рисунок 10 - СЭМ-изображения полых сфер SnO_2 , собранных из нанолистов (а–b) для сенсора газа этанола [152], (c) наночастиц SnO_2 , полученных в CENIMAT с использованием гидротермального синтеза, (d) пористых наноструктур SnO_2 в форме цветка [153], (e) иерархические ультратонкие наноленты на основе SnO_2 [150] и (f) иерархические наноструктуры SnO_2 из сверхтонких наностержней [157]. Воспроизведено с разрешения Elsevier [152], [153] и [157] и публикаций ACS «Copyright (2018) American Chemical Society» [150]

Чой и др. [158] сообщили о газовом сенсоре на основе нанопроволоки SnO_2 для обнаружения NO_2 . Было определено, что чувствительность составляет 18 и 180 при концентрации NO_2 0,5 и 5 ppm соответственно (при 200 °C). Суман и др. [159] сообщили о датчике на основе микродисков SnO , показывающем отклик от ~13 до 100 частей на миллиард NO_2 , а также была продемонстрирована селективность в отношении потенциально мешающих газов, таких как H_2 , CO и CH_4 . В другом исследовании наноремни SnO , SnO_2 и Sn_3O_4 сравнивались по эффективности в качестве сенсоров газа. SnO и Sn_3O_4 показали более высокую чувствительность и селективность по отношению к потенциально мешающим газам (H_2 , CO и CH_4), чем нанопояса SnO_2 [160].

Легирующие элементы, такие как Ag, Au, Pd, Pt и другие оксиды металлов, используются для улучшения сенсорных свойств, таких как чувствительность, время отклика и воспроизводимость для определенного газа [161]. Колмаков и

др. [162] сообщили о чувствительной способности к кислороду и водороду отдельных нанопроволок и нанолент SnO_2 до и после функционализации частицами катализатора Pd. Нанопроволоки SnO_2 , легированные сурьмой, были испытаны в качестве газовых сенсоров и показали чувствительность 1,76 при воздействии 10 ppm этанола и время восстановления около 5 с [163]. Восстановленный оксид графена также исследовался с оксидами олова для газовых сенсоров. Вэй и др. [164] сообщили об обнаружении газа в композите оксид олова, декорированный серебром/восстановленный оксид графена ($\text{Ag}/\text{SnO}_2/\text{rGO}$), с чувствительностью к этанолу 400 частей на миллион 95,3 при оптимальной рабочей температуре (280 °C). Сенсор SnO_2/rGO также был протестирован и показал более низкую чувствительность 55,3. Иерархическая наноструктура SnO_2/rGO была описана в работе [165], с чувствительностью от 78 до 10 ppm H_2S при 100 °C и временем отклика 7 с. Датчики газа NH_3 на основе тройного нанокompозита Pd, SnO_2 и rGO были продемонстрированы в работе [166], со временем отклика и восстановления 7 и 50 мин соответственно при тестовой концентрации NH_3 100 ppm.

Комбинация различных оксидов металлов также широко использовалась при обнаружении газа. Нановолокна $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ ядро-оболочка были синтезированы методом коаксиального электропрядения. Датчики продемонстрировали хороший отклик на этанол (5,09 при 10 ppm) и короткое время отклика/восстановления (18,5 с и 282 с) [167]. Сенсор на основе композитов ZnO/SnO_2 с полый наноструктурой описан в работе [168]. Показано, что чувствительность к этанолу с концентрацией 30 ppm составляет 34,8, что примерно в семь раз выше, чем у сенсора на основе чистых полых сфер SnO_2 (отклик 5,1). Сенсор реагировал на этанол на уровне миллиардных долей, а время отклика составляло 1 с. В другом исследовании газовые сенсоры, изготовленные из нанокompозита $\text{SnO}_2\text{-SnO}$ с p-n-гетеропереходами, продемонстрировали улучшенные характеристики обнаружения газа NO_2 с пределом обнаружения и чувствительностью 0,1 ppm и 0,26 ppm-1 соответственно [169]. Другой p-n-гетеропереход был продемонстрирован с помощью газовых сенсоров CuO-SnO_2 для газа CO [170]. Сенсор на основе иерархического гетероперехода CoO/SnO_2 продемонстрировал отклик до 145 при воздействии газообразного этанола с концентрацией 100 ppm. Было продемонстрировано, что этот датчик значительно выше по сравнению с датчиками, содержащими только SnO_2 (13,5 для SnO_2) [171]. Газовые сенсоры на основе наноструктур NiO, декорированных SnO_2 , продемонстрировали превосходную чувствительность и селективность по отношению к толуолу с откликом 66,2–100 ppm, что в 50 раз выше, чем у наносфер чистого NiO (1,3–100 ppm). Кроме того, датчик имел чрезвычайно низкий предел обнаружения (уровень миллиардных долей), показывающий отклик 1,2–10 миллиардных долей толуола [172].

Подобно оксидам меди, интеграция материалов p-типа, то есть SnO, в датчики влажности уменьшается. Однако, как и в случае газовых сенсоров, есть

несколько исследований, демонстрирующих использование SnO_2 в таких сенсорах. Партибаварман и др. [173] сообщают о датчиках влажности на основе наночастиц SnO_2 , полученных под воздействием микроволнового излучения. Этот датчик показал быстрое время отклика (32 с) и время восстановления (25 с) в диапазоне относительной влажности воздуха 5-95% при комнатной температуре. Куанг и др. [92] сообщили о производстве наноустройства влажности SnO_2 с использованием одной нанопроволоки SnO_2 в качестве чувствительного элемента. Время отклика и время восстановления этого датчика составило 120-170 и 20-60 с соответственно. Упорядоченные наноструктуры SnO_2 использовались в качестве датчиков влажности, демонстрируя время отклика и восстановления 32 с и 42 с при относительной влажности 11–96 % соответственно. Гистерезис для сенсора с наноструктурой SnO_2 был $<5\%$ [174]. Пористые нановолокна SnO_2 и Li^+ , легированные SnO_2 , были изготовлены методом электроформования и испытаны в качестве датчиков влажности. Легированные материалы продемонстрировали лучшие характеристики, чем датчик на основе нановолокна SnO_2 , в котором сообщалось о сверхбыстром отклике и времени восстановления в пределах 1 с для легированного датчика при уровне относительной влажности 85 % [175]. В другом исследовании описывались датчики влажности на основе легированных ионами нановолокон SnO_2 (KCl), полученных методом трафаретной печати. Показано, что импеданс датчика уменьшался более чем на пять порядков при увеличении относительной влажности от 11 % до 95 % при времени отклика и восстановления 5 и 6 с соответственно [176].

В нескольких исследованиях также были продемонстрированы датчики влажности на основе различных оксидов металлов. В исх. [177], наноструктурированные пленки с гетеропереходом SnO_2/ZnO продемонстрировали замечательные характеристики восприятия влажности, демонстрируя чувствительность 90,56 к влажности. Наноструктурированные тонкие пленки $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, полученные золь-гель методом, показали изменение сопротивления более чем на три порядка при изменении относительной влажности от 20 до 90 % [178]. Гибридные наноматериалы также были описаны. Чжан и др. [179] сообщили о гибридном пленочном датчике $\text{MoS}_2/\text{SnO}_2$ со сверхбыстрым откликом/восстановлением. Три различных нанокompозита на основе $\text{SnO}_2\text{-CuO}$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2\text{-SbO}_2$ и их характеристики определения влажности были описаны в [180]. Показано, что при увеличении относительной влажности сопротивление наноматериалов снижается. Среди всех других композитов $\text{SnO}_2\text{-SbO}_2$ показал максимальную чувствительность к влажности (12 МОм/%RH). Также сообщалось о датчиках влажности на основе восстановленных нанокompозитов оксида графена и оксида олова (rGO-SnO_2) [181]. Эти датчики продемонстрировали стабильность в течение 30 дней при относительной влажности 95 %.

Поскольку SnO_2 является материалом с широкой запрещенной зоной и, как

следствие, прозрачностью в видимой области спектра, сообщалось, что он используется для обнаружения в УФ-диапазоне. Хуанг и др. [72] сообщили о монокристаллическом нанопоясе SnO_2 с аморфными внедренными наноточками Sn для производства индивидуального УФ-фотодетектора/датчика на основе нанопояса. Значение чувствительности наноленточного фотодетектора, возбуждаемого светом с длиной волны 300 нм, составляло 56 A Вт^{-1} . Этот датчик также продемонстрировал высокую внешнюю квантовую эффективность (EQE) ($\sim 2,3 \times 10^4$), малое время отклика (менее 0,3 с) и высокое отношение токов включения/выключения ($\sim 2,75 \times 10^3$). Фотоотклик нанопоясов SnO_2 исследовался в УФ-свете в работе [182] и показали, что ток исток-сток увеличился до $\sim 80 \text{ мкА}$ в воздухе и до $\sim 900 \text{ мкА}$ в вакууме, демонстрируя потенциальные возможности нанопоясов SnO_2 в качестве УФ-сенсоров. Нанопроволоки SnO_2 были испытаны в качестве УФ-фотодетекторов в работе [183], при этом фотоэлектрический ток демонстрировал быстрый фотоотклик при включении и выключении УФ-лампы. В другом исследовании сообщалось о фотодетекторах на основе тонких нанопроволок SnO_2 . Они показали превосходную светоизбирательность и стабильность, а также высокое значение EQE $1,32 \times 10^7$ [184]. Полые наносферы SnO_2 использовались в качестве активного материала для изготовления УФ-фотодетекторов. УФ-датчик показал пиковую УФ-чувствительность 2680 A Вт^{-1} и высокую внешнюю квантовую эффективность $9,8 \times 105\%$ [185]. Лу и др. [186] сообщили о сверхвысоком коэффициенте усиления в фотодетекторах на основе одиночных нанопроволок SnO_2 с ферромагнитными никелевыми электродами.

SnO_2 также был объединен с другими оксидами металлов для производства УФ-фотодетекторов/датчиков. Се и др. [187] сообщили об УФ-фотодетекторах на основе p-n-нанопереходов CuO/SnO_2 . Чувствительность одиночного наноустройства SnO_2 составила $1,9 \text{ A Вт}^{-1}$, а для p-n-гетероперехода — $10,3 \text{ A Вт}^{-1}$. Зависимое от длины волны отношение фототока к темновому току оценивается как ~ 592 для фотодетектора CuO/SnO_2 при 290 нм. Методом электроспиннинга в ближнем поле синтезированы массивы нанопроволок $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ для применения в гибких ультрафиолетовых фотодетекторах. Эти датчики продемонстрировали превосходные свойства фотоотклика на ультрафиолетовое излучение с длиной волны 300 нм, включая высокое отношение $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ (до 103), хорошую стабильность и воспроизводимость [188]. В другой работе описывались полностью прозрачные фотодетекторы, изготовленные из нановолокон гетероперехода $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ методом электропрядения. Этот фотодетектор продемонстрировал отличные рабочие характеристики, в том числе высокую чувствительность к УФ-излучению и отношение фото-темнового тока, а также высокую скорость отклика [189]. Разветвленные гетеропереходные наноструктуры $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ с ответвлениями TiO_2 на электропряденном нановолокне SnO_2 были разработаны для фотодетектора УФ-излучения с автономным питанием. При УФ-облучении автономный УФ-фотодетектор

продemonстрировал чувствительность $0,6 \text{ А Вт}^{-1}$, высокий коэффициент включения/выключения 4550, время нарастания $0,03 \text{ с}$ и время затухания $0,01 \text{ с}$ [190]. Пленки наноллистов SnO_2 с разветвленными наноиглами TiO_2 на наноллистах SnO_2 , образующие структуру гетероперехода ядро-оболочка, использовались для интеграции УФ-фотодетекторов/датчиков. Эти УФ-фотодетекторы показали чувствительность $0,6 \text{ А Вт}^{-1}$, высокое отношение включения/выключения (440,563%), быстрый отклик для времени нарастания $0,02 \text{ с}$ и времени спада $0,004 \text{ с}$ [191]. Автономный УФ-фотодетектор на основе мезопористых сфер SnO_2 , покрытых TiO_2 , описан в. [192]. При УФ-облучении этот датчик показал высокий коэффициент включения/выключения 11519, быстрое время нарастания $0,007 \text{ с}$ и время затухания $0,006 \text{ с}$.

Оксиды олова также в значительной степени присутствуют в биосенсорах. В исх. [193], массивы наностержней SnO_2 были испытаны в качестве биосенсоров H_2O_2 . Этот датчик продемонстрировал чувствительность $379 \text{ мкА мМ}^{-1} \text{ см}^{-2}$, низкий предел обнаружения ($0,2 \text{ мкМ}$) и высокую селективность с кажущейся константой Михаэлиса-Ментен, которая, по оценкам, составляет всего $33,9 \text{ мкМ}$. Наноструктурированные тонкие пленки SnO_2 были представлены в качестве сенсоров глюкозы. Эти сенсоры продемонстрировали более высокую реакцию, быстрое время нарастания 8 с и подходящее время восстановления 53 с при работе при комнатной температуре с концентрацией глюкозы от 50 до 200 мг л^{-1} [194].

1.4 Гибкие подложки

Кожа человека является самым большим органом чувств. Это не только защитный барьер между нами и окружающей средой, но и помогает нам спокойно воспринимать физический мир. В последние годы была быстро разработана гибкая электроника, которая может сгибаться, скручиваться и складываться, чтобы имитировать или превосходить характеристики и функции кожи человека, и широко используется в приложениях для здравоохранения, электронной кожи и взаимодействия человека с машиной [195]. Гибкая электроника обычно может быть разделена на несколько устройств по различным функциям, таким как источник энергии, датчики, приводы, межсоединения и беспроводная передача и т. д. [196]. Хорошо известно, что датчики могут воспринимать окружающую информацию и преобразовывать ее в требуемые формы сигнала, предоставляя нам физическую, химическую и биологическую информацию об окружающей среде. Как и в случае с тактильными сенсорными рецепторами кожи человека, гибкий датчик давления может преобразовывать сигнал давления в электрический сигнал и является одним из наиболее незаменимых и распространенных видов гибких датчиков [197]. Он вызвал большой интерес в приложениях для мониторинга здоровья, искусственного интеллекта и мягкой робототехники [198].

Существует две стратегии достижения гибкости датчиков давления: инженерный подход и химико-синтетический подход [199]. Инженерный подход объединяет ультратонкие, хорошо разработанные и высокопроизводительные сенсорные компоненты на мягкой подложке без ущерба для производительности сенсоров. Уменьшение толщины этих чувствительных компонентов направлено на снижение жесткости при изгибе и деформации, возникающей при изгибе, поскольку неорганические компоненты обладают высоким модулем упругости и хрупкостью [200]. По сравнению с предыдущим подходом, использование химического синтетического подхода позволяет напрямую получать гибкие компоненты, чувствительные к давлению, и легко наделять датчики давления превосходной растяжимостью без разработки сложных структур [201]. Широко изученной категорией последнего подхода являются композитные материалы на основе наноматериалов путем объединения наноматериалов с эластомером в смешанной форме или ламинирования наноматериалов на эластомерной пленке в иерархической форме. Для смешанной формы наноматериалы и эластомерная матрица служат проводящими наполнителями и изоляционной матрицей соответственно; Для иерархической формы композит имеет превосходные электрические свойства из-за отсутствия изоляционной матрицы среди проводящих наполнителей, а эластомерная пленка поддерживает датчик в качестве подложки.

В гибких датчиках давления использовались различные гибкие материалы, включая углеродсодержащие наноматериалы, металлические наноматериалы, оксиды, нитриды, проводящие металлоорганические каркасы и проводящие полимеры [202].

1.5 Золь-гель

Коллоид представляет собой суспензию, в которой дисперсная фаза настолько мала (от -1 до 1000 нм), что гравитационными силами можно пренебречь, а во взаимодействиях преобладают короткодействующие силы, такие как ван-дер-ваальсово притяжение и поверхностные заряды. Инерция дисперсной фазы достаточно мала, чтобы она могла проявлять броуновское движение (или броуновскую диффузию) — беспорядочное блуждание под действием импульса, сообщаемого столкновениями с молекулами взвешенной среды. Золь — это коллоидная суспензия твердых частиц в жидкости. Аэрозоль — это коллоидная взвесь частиц в газе (взвесь можно назвать туманом, если частицы жидкие, и дымом, если твердые), а эмульсия — взвесь капелек жидкости в другой жидкости. Все эти типы коллоидов можно использовать для получения полимеров или частиц, из которых можно изготавливать керамические материалы. Керамику обычно определяют по тому, чем она не является: она неметаллическая и неорганическая; некоторые также сказали бы, что это не халькогенид. Таким образом, мы включаем все оксиды, нитриды и карбиды

металлов, как кристаллические, так и некристаллические. В золь-гель процессе прекурсоры (исходные соединения) для приготовления коллоида состоят из металлического или металлоидного элемента, окруженного различными лигандами (адьюнктами, не содержащими атома другого металла или металлоида). Золь-гель материалы легко поддаются формированию 2D и 3D структур. Золь-гелевая пленка может быть получена с помощью процесса покрытия погружением, состоящего из погружения подложки в раствор с последующим медленным вытягиванием из раствора. Гелеобразование происходит при контакте с атмосферой при комнатной или относительно высокой температуре. Этапы постобработки часто используются для создания оптимизированных структур. Полимерные наногели и микрогели представляют собой трехмерные взаимосвязанные полимерные гели НЧ и микрочастиц соответственно [203]. Коллоидный гель использовался для изготовления трехмерных сетей с некоторым контролем макроскопических и микроскопических характеристик [204].

1.5.1 Типы геля

В золь-гель процессе существует множество различных способов образования геля. Иногда одни и те же прекурсоры могут приводить к очень разным структурам лишь при небольших изменениях условий. Как правило, состояние геля просто определяется как нежидкая трехмерная сеть, проходящая через жидкую фазу. Гели были сгруппированы в 1974 году на четыре типа, включая упорядоченные ламеллярные гели (например, глины или мезофазы поверхностно-активных веществ), ковалентные полимерные сети, сети физически агрегированных полимеров (например, гидрогели, образованные посредством спиральных соединений) и, наконец, неупорядоченные гели в виде частиц [205]. Можно спорить, всегда ли комплексы металлов можно классифицировать как гели, поскольку многие из них фактически образуют вязкие растворы или стеклообразные твердые вещества, а не гели. Тем не менее, основная цель получения гомогенного металлсодержащего предшественника по-прежнему применима, и в литературе часто упоминается использование малых молекул, часто обобщаемое как метод «цитратного золь-гель».

1.5.2 Гели путем гидролиза и конденсации

Происхождение золь-гель химии было наблюдением в 19-м веке, что алкоксид, полученный из SiCl_4 , начал образовывать гель при воздействии на воздух. конденсация. С тех пор эти процессы были широко изучены и могут быть тщательно настроены, например, с помощью кислотного или основного катализа, для образования гелей с очень разными структурами. Химия гидролиза и конденсации ограничена количеством элементов, легко образующих алкоксиды,

а также высокой реакционной способностью многих из этих соединений. Кроме того, очень разные скорости гидролиза различных алкоксидов могут привести к существенному фазовому разделению и трудностям в синтезе тройных или четвертичных систем. Однако эта «традиционная» золь-гель химия по-прежнему остается одной из наиболее широко используемых и изучаемых областей химии материалов.

Помимо подготовки прекурсора, золь-гель процесс можно обобщить в виде следующих ключевых этапов:

1. Синтез «золя» путем гидролиза и частичной конденсации алкоксидов.
2. Формирование геля путем поликонденсации с образованием связей металл-оксо-металл или металл-гидрокси-металл.
3. Синерез или «старение», при котором конденсация продолжается внутри гелевой сетки, часто приводя к ее усадке и вытеснению растворителя.
4. Сушка геля либо для образования плотного «ксерогеля» за счет схлопывания пористой сети, либо аэрогеля, например, за счет сверхкритической сушки.
5. Удаление поверхностных групп M–OH прокаливанием при высокой температуре до 800 °C (при необходимости).

Золь-гель химия возникла в результате гидролиза и конденсации алкоксидов металлов, хотя она также может происходить между гидратированными разновидностями металлов. Большинство примеров золь-гель химии на основе алкоксидов включают ранние металлы переходной группы (например, Ti, Zr) или ранние элементы p-блока (например, Al, Si), однако есть много других примеров элементарных алкоксидов. Алкоксиды металлов можно получить несколькими способами в зависимости от природы металла. Металлы с высокой степенью восстановления, т. е. щелочные металлы и лантаноиды, могут реагировать непосредственно со спиртами с образованием соответствующих алкоксидов и водорода [206].

2. Материал и методика исследований

2.1 Материалы

Олово (4) хлористое

Форма: твердое

Состав раствора: $C = 0,11$ моль/г - $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этанол)

Реакционное соответствие: основа: олово

Внешний вид представлен на рисунке 11.



Рисунок 11 - Олово (4) хлористое

Этанол

Форма: жидкое

Использовался как растворитель.

Водный раствор аммиака

Форма: жидкое

Добавлялся в пленкообразующую систему как катализатор реакции образования гидроксида олова.

Полиэтилентерафталат (ПЭТ)

Форма: твердое

Использовался как гибкая прозрачная подложка.

Методика приготовления раствора

Раствор был получен с применением следующих реактивов:

1) кристаллогидрата тетраоксида олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) квалификации «чистый»,

2) спирта очищенного, соответствующего ГОСТ 5962-13.

Кристаллогидрат тетраоксида олова измельчали вручную при помощи

пестика и ступки до порошкообразного состояния.

Было изготовлено два раствора: «SnCl₄ в этаноле» и «SnCl₄ в этаноле с добавлением водного раствора аммиака».

Для приготовления 0,11 М раствора использовали 3,9072 г. SnCl₄·5H₂O, который растворяли в 100 мл очищенного спирта.

При этом в системе SnCl₄/этанол происходит следующая реакция с этанолом:



Так же в системе SnCl₄/этанол происходит реакция с водой:

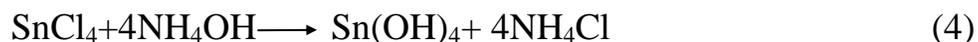


Раствор с добавлением водного раствора аммиака готовился следующим образом:

В колбу на 100 мл насыпали навеску SnCl₄·5H₂O массой 3,9072 г. Заливали 50 мл этанола. Помешиванием доводили до полного растворения кристаллогидрата олова. Затем добавляли 1мл концентрированного водного раствора аммиака. В водном растворе аммиака происходит реакция с образованием гидроксида аммония:



При добавлении гидроксида аммония в раствор тетрахлорида олова образуется белый студенистый осадок гидроксида олова по реакции:



Далее в колбу добавили этанол до метки 100 мл.

Полученный раствор помещался на сутки в темное место для «созревания». После суток созревания получился прозрачный раствор. Раствор стал прозрачным из-за растворения Sn(OH)₄ в образовавшейся в реакциях (1) и (2) соляной кислоте (HCl).



На рисунке 12 показан раствор после созревания.

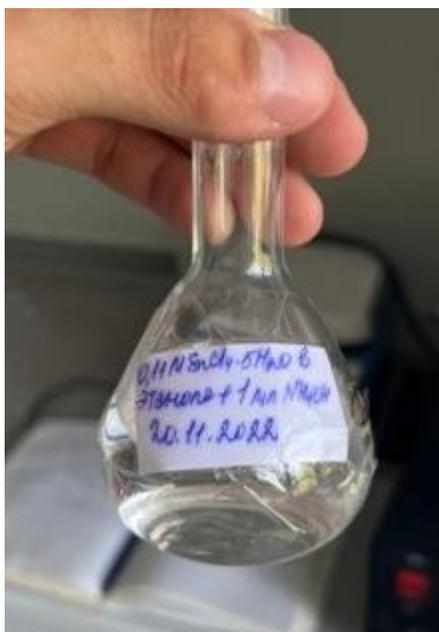


Рисунок 12 – Раствор $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этанол) с добавлением водного раствора аммиака

Подготовка образцов

Поверхность подложек бывает загрязнена — органическим и неорганическим, включающих материалы, попадающие при полировании и шлифовании поверхности, различные адсорбированные вещества, частицы пыли, отпечатки пальцев и т.д. что затрудняет наносить пленку на поверхность подложек и вносит загрязнения в состав пленки. Для повышения качества наносимых покрытий на подложку необходимо удалить имеющуюся на подложке пленку загрязнений, очистив поверхность. Подложки очищались при помощи мягкого моющего средство как показано на рисунке 13, промывались проточной водой, с последующим споласкиванием дистиллированной водой. В конце очистки подложки промывались в чистом спирте, и просушивались под вытяжкой.

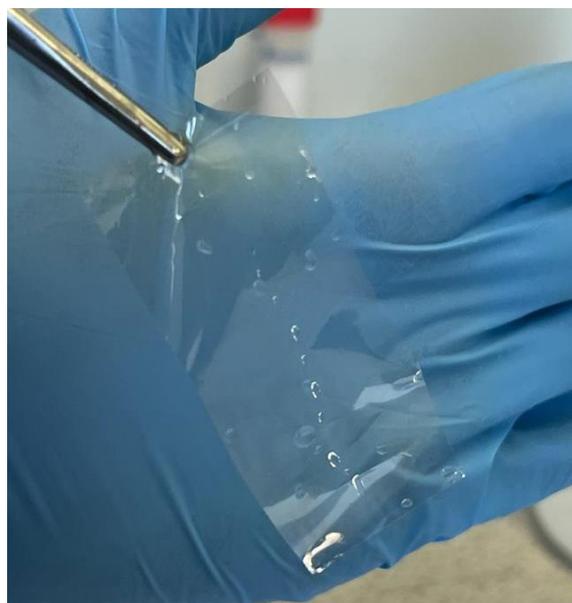


Рисунок 13 – Очистка ПЭТ подложек

2.2 Нанесение растворов методом спрей-пиролиз

Приготовленные растворы были нанесены на поверхности подложек методом спрей-пиролиза как показано на рисунке 14.



Рисунок 14 – Нанесение пленок SnO_2 методом спрей-пиролиза

Спрей-пиролиз — это процесс, при котором тонкая пленка осаждается путем

распыления раствора на нагретую поверхность, где компоненты реагируют с образованием химического соединения. Из-за простоты используемого технического устройства, а также присущей ему пригодности для крупномасштабного производства спрей-пиролиз является наиболее привлекательным методом изготовления пленок на основе оксидных металлов. Этот метод имеет ряд преимуществ, таких как чрезвычайно простой способ легирования пленок путем добавления определенных элементов в распыляемый раствор, процесс проводится в воздушной среде и работает при умеренных температурах. Наиболее важными параметрами, которые необходимо контролировать во всех этих процессах, являются температура подложки, скорость потока газа-носителя, расстояние от сопла до подложки, а также содержание и концентрация раствора. Давление газа в компрессоре для нанесения растворов было 0,5 Бара или 50 кПа (1Бар=10⁵Па) как показано на рисунке 15 (черная шкала).



Рисунок 15 – Давление в компрессоре

Расстояние между подложкой и распылителем было 32 см. Раствор наносили на нагретую до 100°C подложку. Затем образцы отжигали на электрической плите как показано на рисунке 16 при температуре 100°C в течение 15 минут.



Рисунок 16 - Электрическая плита (IKA C-VAG HP 7)

2.3 Методы исследования

Изображение поверхности синтезированных образцов были получены на оптическом микроскопе МПЭ-11 ЛОМО. Микроскоп показан на рисунке 17. Из полученных изображений было исследовано поверхность образцов.



Рисунок 17 - Электронный микроскоп МПЭ-11 ЛОМО

Спектры пропускания и поглощения образцов были измерены с помощью спектрофотометра UNICO однолучевой VV/VIS 2800 с спектральным диапазоном 190-1100 нм. Оборудование показано на рисунке 18. По полученным

спектрам пропускания и поглощения были исследованы оптические свойства образцов.



Рисунок 18 - Спектрофотометр UNICO однолучевой VV/VIS 2800

Рентгеноструктурный анализ был произведен на установке «MiniFlax600» фирмы Rigaku изображенного на рисунке 19.



Рисунок 19 - Рентгеновский дифрактометр Miniflex 600, Rigaku

3. Результаты исследования

На оптическом микроскопе были получены изображения образцов пленок с добавкой NH_4OH и без добавки нанесенных методом спрей-пирилиза. На рисунке 20 показана морфология поверхности ПЭТ подложки и пленки, полученной из пленкообразующего раствора без добавок.

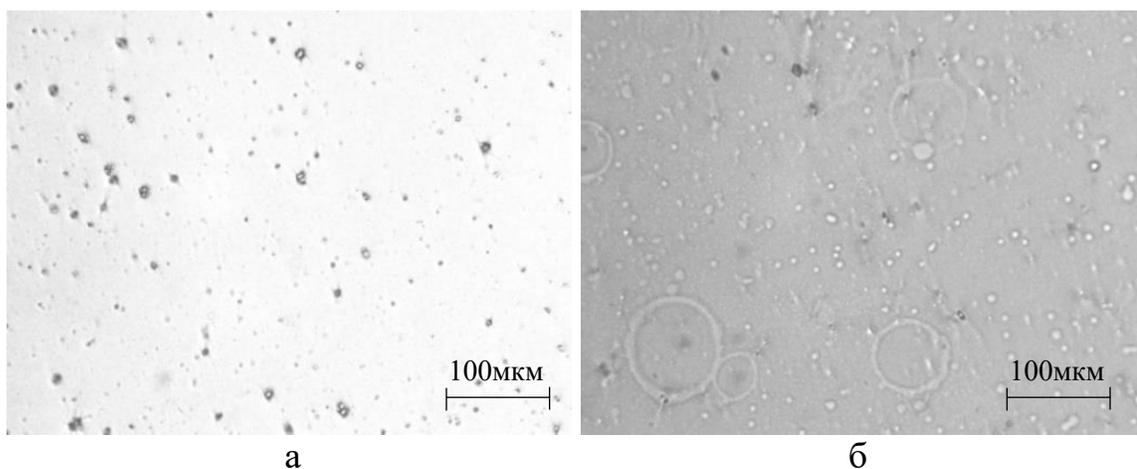


Рисунок 20 – а) изображение чистого ПЭТ и б) поверхность пленки без добавки

Из рисунка 20 видно, что поверхность ПЭТ имеет определенные неровности. Поверхность пленки без добавок состоит из капель пленкообразующего раствора.

На рисунке 21 изображена морфология чистой подложки и подложки с пленкой с добавкой.

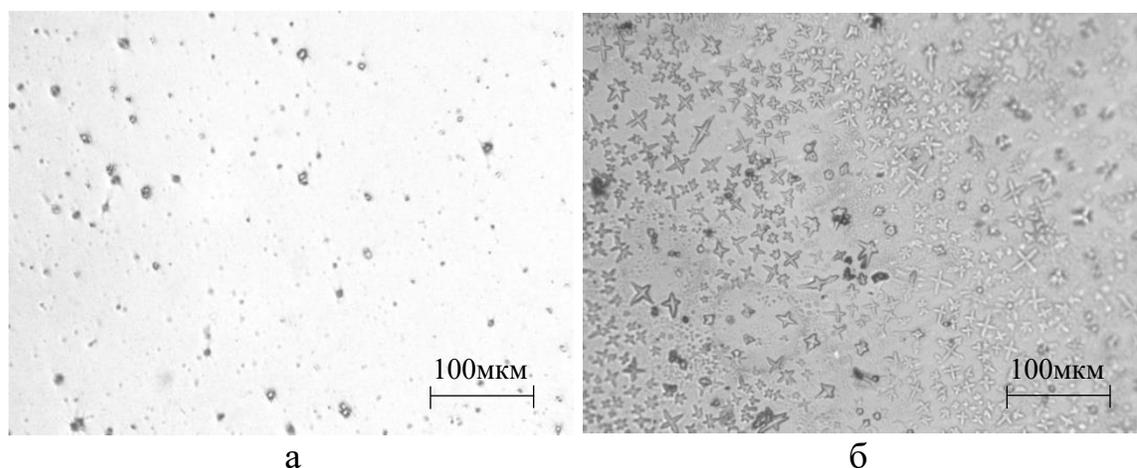


Рисунок 21 – а) чистый ПЭТ б) пленка с добавкой NH_4OH

Из рисунка 21 видно, что в пленках с добавкой NH_4OH формируются дендритные структуры [207, 208] в виде четырехконечных звезд или крестов. Добавление NH_4OH приводит к изменению водородного показателя в

пленкообразующей системе. NH_4OH приводит к ускорению протеканий реакции (2) и (4). При этом, после образования зародышей твердой фазы развитие кристаллов идет главным образом в тех направлениях решетки, которые имеют наибольшую плотность упаковки.

На рисунке 22 представлены спектры пропускания чистой подложки и исследуемых образцов. Чистая подложка (красный) имеет коэффициент пропускания в районе 81-97 % в диапазоне длин волн 350-1100нм. Тонкая пленка SnO_2 на ПЭТ подложке (синий) имеет коэффициент пропускания в районе 79-95%. Пленка SnO_2 с добавкой NH_4OH на ПЭТ подложке (зеленый) имеет коэффициент пропускания в районе 61-85 %.

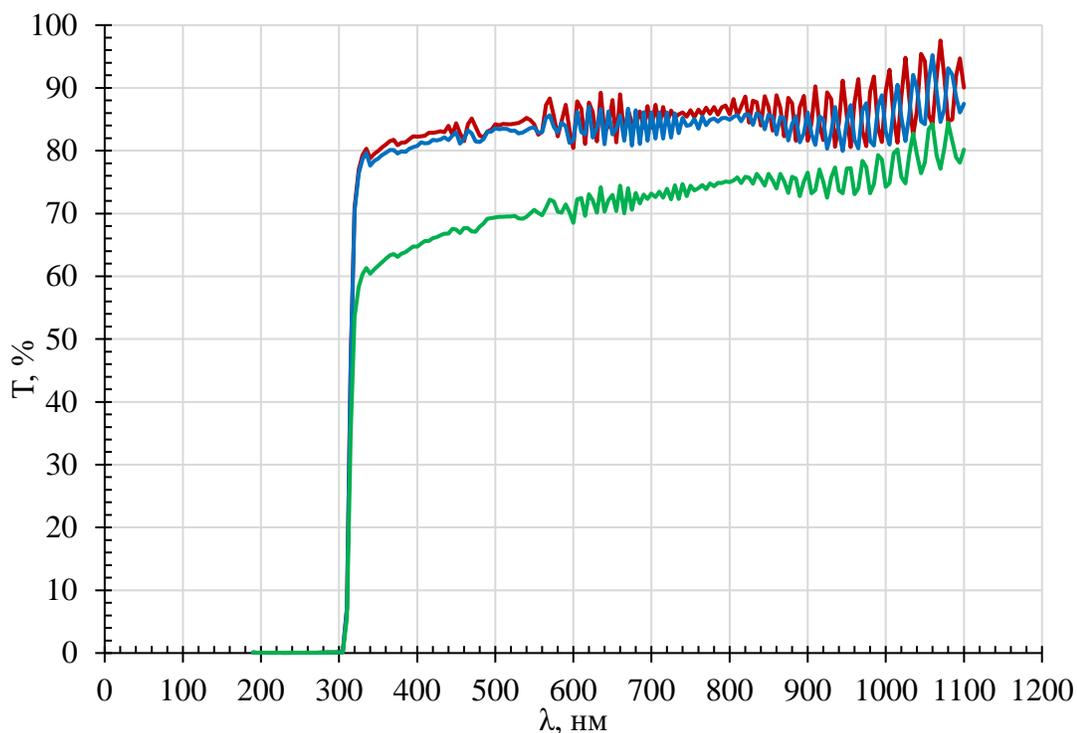


Рисунок 22 – Спектр пропускания образцов на ПЭТ подложке (красная линия чистый ПЭТ, синяя линия SnO_2 без добавки, зеленая линия SnO_2 с добавкой NH_4OH)

На рисунке 22 видно, что на спектрах пропускания всех образцов наблюдаются интерференционные пики. Как известно, интерференционные пики наблюдаются в случае плоскопараллельных пластин в результате интерференции света, отраженного двумя поверхностями пленки [209, 210, 211]. Математическое условие появления интерференционных пиков описывается следующими уравнениями:

Для минимума:

$$2dn_1\sqrt{n_{21}^2 - \sin^2 \alpha} = m\lambda. \quad 1.1$$

Для максимума:

$$2dn_1\sqrt{n_{21}^2 - \sin^2 \alpha} = (2m - 1)\frac{\lambda}{2}. \quad 1.2$$

где d -толщина пленки, n_1 - показатель преломления воздуха, n_{12} – показатель преломления среды, α – угол падения электромагнитной волны, m – порядковый номер интерференционного экстремума, λ – длина волны электромагнитного излучения.

Так, как в нашем случае луч направлялся перпендикулярно к поверхности, то угол $\alpha = 0^\circ \Rightarrow \sin^2 \alpha = 0$, а показатель преломления воздуха возьмем за единицу ($n_1=1$), получим для минимума:

$$2dn_{21} = m\lambda, \quad 1.3$$

для максимума:

$$2dn_{21} = (2m - 1)\frac{\lambda}{2}. \quad 1.4$$

Таким образом, по интерференционной картине можно определить толщину пленок и их показатель преломления.

Результаты математического моделирования интерференционных пиков для чистой подложки приведены на рисунке 23. Построение модели проводили в системе Excel, высота моделируемых пиков взята произвольно.

Как видно из рисунка 23 расчетные интерференционные пики достаточно хорошо совпадают с экспериментальными с максимума 41 порядка по максимум 76 порядка. Согласно расчетам, толщина ПЭТ подложки составляет 14 мкм, что соответствует прямым измерениям толщины подложки, а показатель преломления $n=1,64$.

На рисунке 22 мы так же можем наблюдать интерференционные пики и у образцов пленок как с добавкой, так и без нее нанесенных на ПЭТ. Понятно, что условию появления интерференционных пиков соответствует сама подложка. Вместе с тем интерференционные пики у подложки и образцов не совпадают. Эти несовпадения вызваны увеличением толщины образца за счет нанесения слоя. Были проведены расчеты для спектров от образцов. Графические результаты представлены на рисунке 24.

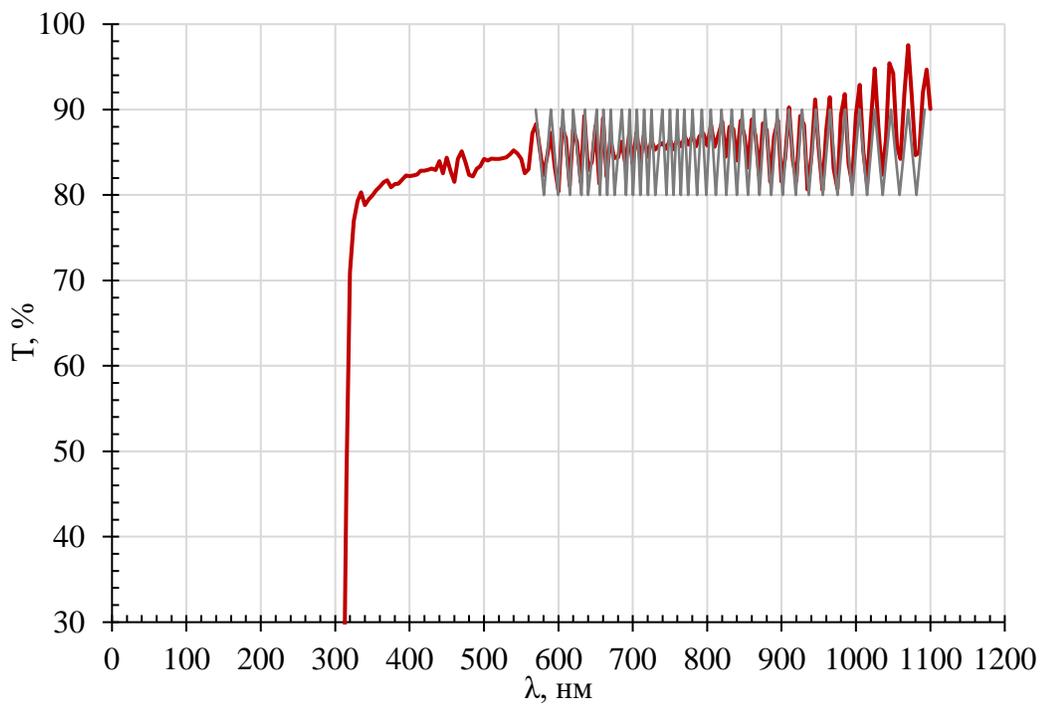


Рисунок 23 – Спектр пропускания от чистой ПЭТ подложки (красный) и математическое моделирование (серый)

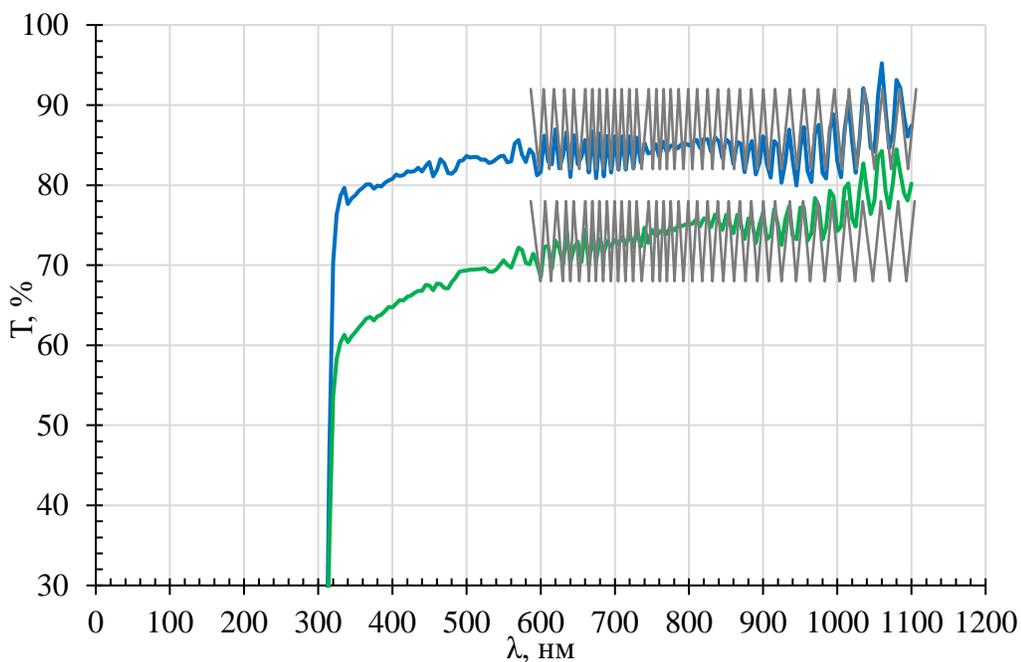


Рисунок 24 – Спектр пропускания пленок SnO_2 на ПЭТ подложки (синяя линия SnO_2 без добавки, зеленая линия SnO_2 с добавкой NH_4OH) и математическое моделирование (серый)

Согласно проведенным расчетам увеличение толщины образцов составило 100 ± 5 нм для пленки без добавок и 120 ± 5 нм для пленок с добавкой. Эти значения можно принимать за толщину нанесенных пленок.

Таким образом расчетная толщина пленок составляет:

Без добавки – 100 ± 5 нм

С добавкой NH_4OH – 120 ± 5 нм.

Далее были получены спектры оптической плотности для образцов и чистой подложки. На рисунке 25 приведены результаты измерений.

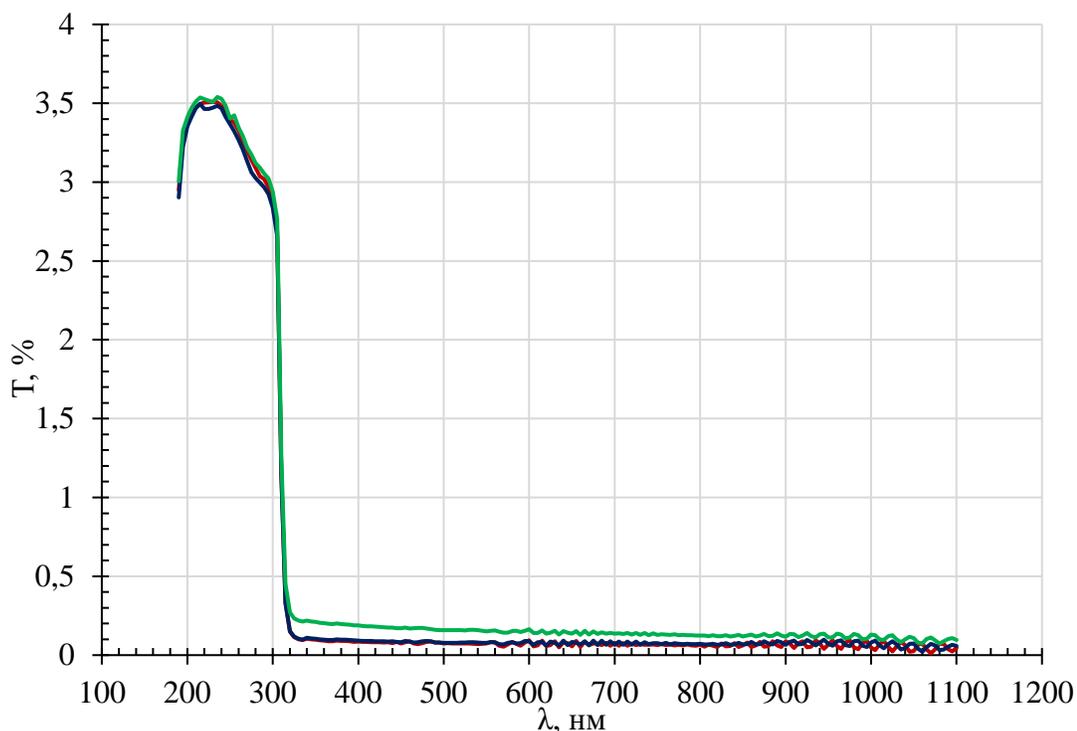


Рисунок 25 – Спектры оптической плотности образцов на ПЭТ подложке (красная линия чистый ПЭТ, синяя линия SnO_2 без добавки, зеленая линия SnO_2 с добавкой NH_4OH)

Как видно из рисунка 25 спектры оптической плотности очень близки друг к другу и почти совпадают на длинах волн от 190 до 320 нм. Оптическая плотность у образца с добавкой NH_4OH в диапазоне длин волн 320-1100 нм.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны из спектров пропускания [212-216] были проведены следующие расчеты:

1. Вычитание спектра прозрачной подложки.
2. Пересчет оптической плотности в коэффициент поглощения.

Оптическая плотность $D = \alpha d$, где α – коэффициент поглощения, d – толщина слоя.

3. Пересчет длины волны электромагнитного излучения в энергию фотонов. $h\nu=hc/\lambda$, где h – постоянная планка (взяли $h = 4,135 \times 10^{-15}$ эВ·с), c – скорость света (взяли $c = 3 \times 10^8$ м/с), λ – длина волны.

4. Для построения графика $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов по методу Таука, был проведен расчет $(\alpha h\nu)^2$.

5. По графику, проведя аппроксимирующую линию до пересечения с осью энергий, была определена оптическая ширина запрещенной для всех образцов.

На рисунке 26 представлены расчеты для ПЭТ подложки.

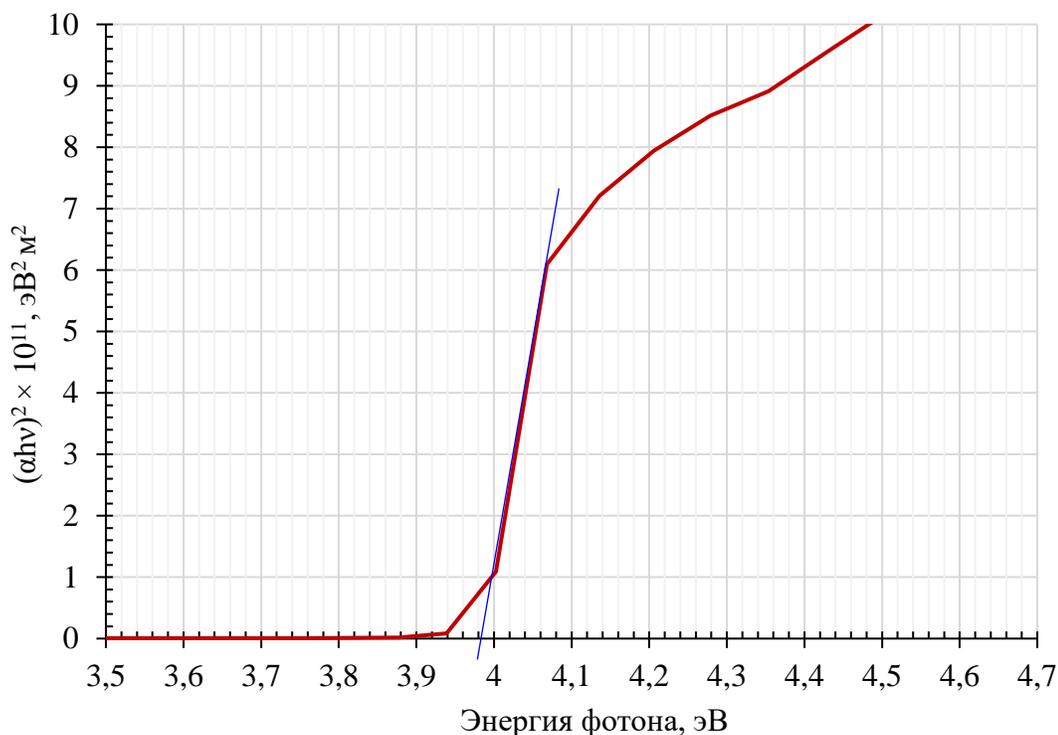


Рисунок 26 – Определение ширины запрещенной зоны методом Таука для ПЭТ подложки

Из рисунка 26 видно, что ширина запрещенной зоны для подложки из полиэтилентерефталата составляет 3,98 эВ. Что хорошо совпадает с литературными данными [217], и говорит о хорошем выборе метода определения ширины запрещенной зоны и правильности его выполнения.

На рисунке 27 представлены расчеты для пленки без добавок после вычитания фона ПЭТ подложки.

Из рисунка 27 видно, что ширина запрещенной зоны пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле, составляет 4,04 эВ. Что согласуется с шириной запрещенной зоны пленок SnO_2 , полученных из системы того же состава и концентрации методом окунания [216].

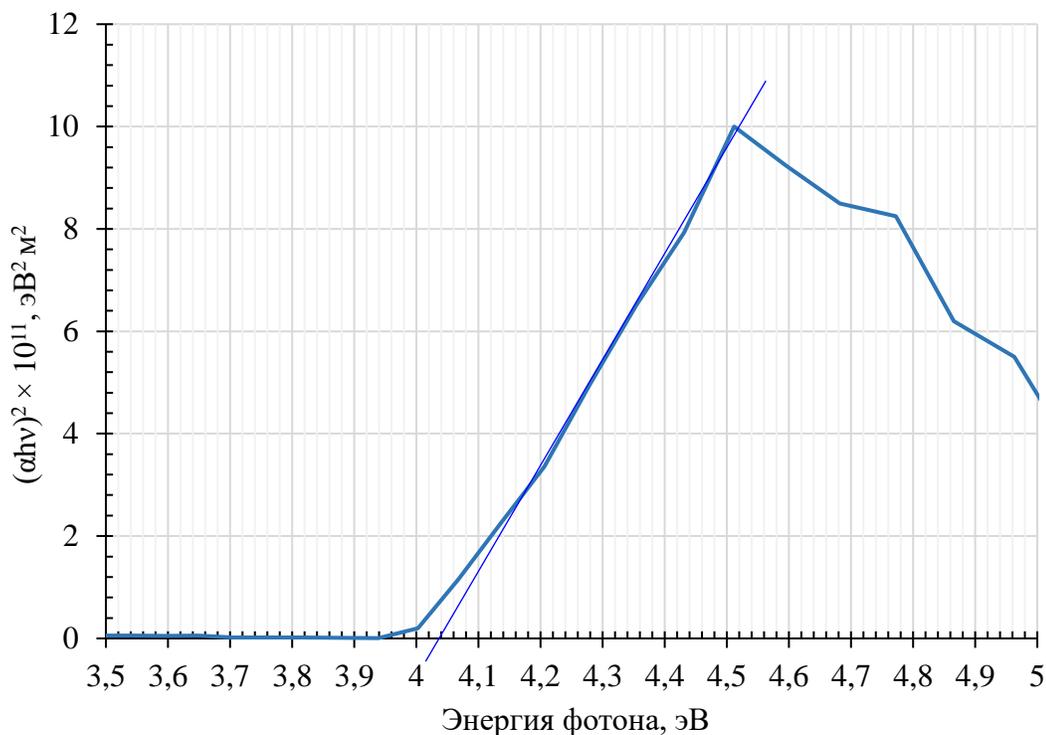


Рисунок 27 – Определение ширины запрещенной зоны методом Таука для пленки без добавок

На рисунке 28 представлены расчеты для пленки с добавлением NH_4OH после вычитания фона ПЭТ подложки.

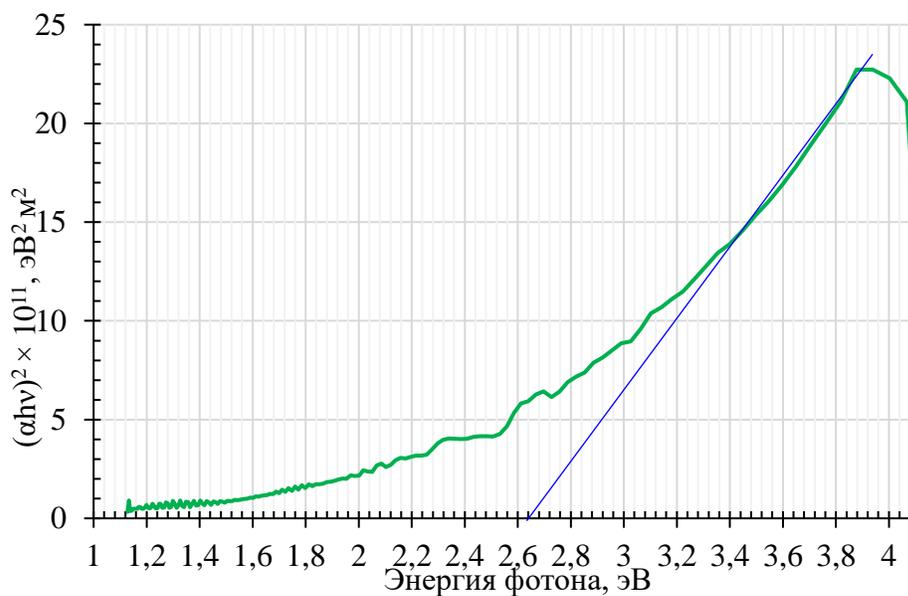


Рисунок 28 – Определение ширины запрещенной зоны пленки с NH_4OH

Из рисунка 28 видно, что ширина запрещенной зоны пленки, полученной из системы $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле с добавлением водного раствора аммиака составляет 2,64 эВ. Подобная ширина запрещенной зоны не соответствует ширине запрещенной зоны оксида олова. В зависимости от способа получения ширина запрещенной зоны SnO_2 варьируется от 3,4 эВ до 4,1 эВ [218-220].

Для выяснения состава получившейся пленки был проведен рентгеноструктурный анализ. Результаты приведены на рисунке 29.

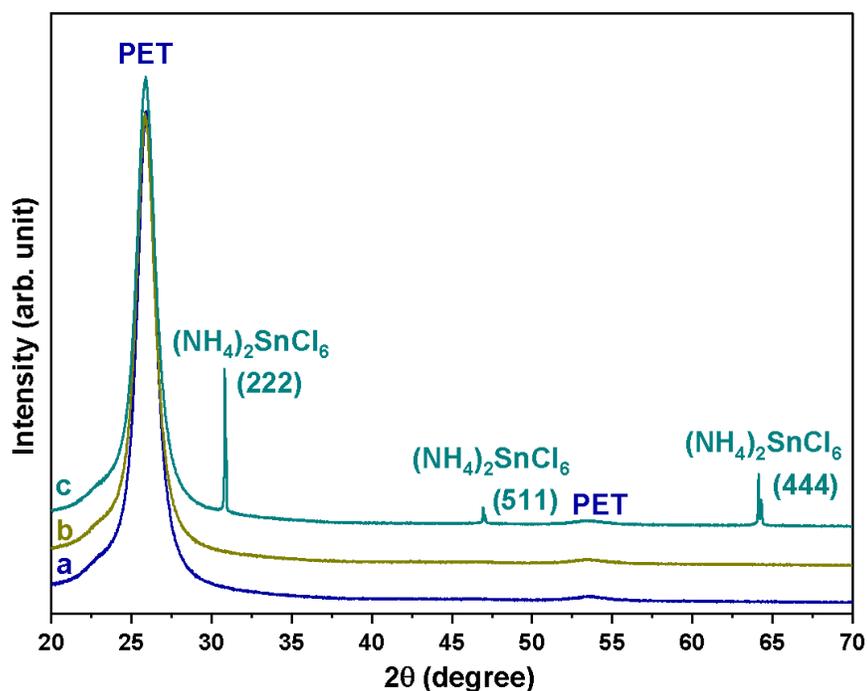


Рисунок 29 – Рентгенограмма (а) чистый ПЭТ, (в) пленка без добавок, (с) пленка с добавлением NH_4OH

Из рентгенограмм образцов (рисунок 29) видно, что ПЭТ имеет два пика на углах $2\theta = 25,92$ и $53,58$. Из рентгенограммы пленки без добавок видно, что пиков отражения от кристаллической формы не наблюдается. Это говорит о том, что структура пленки аморфная или размеры кристаллитов не превышают 10 нм. Интенсивность пиков от кристаллитов менее 10 нм мала и незаметна на фоне интенсивного пика от подложки. Пленка же полученная из пленкообразующей системы с добавлением водного раствора аммиака демонстрирует дифракционные пики от кристаллической фазы комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. Кристалличность фазы составляет 97.8(5)%. Размеры кристаллитов рассчитаны по формуле Шеррера [221]:

$$D = (k\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (2.1)$$

где D – средний размер кристаллитов, k - постоянная Шеррера, обычно принимаемая за 0,9, но его значение сильно зависит от формы кристаллитов [222], λ - длина волны рентгеновского излучения, θ - угол дифракции Брэгга, и β - расширение дифракционной линии, измеренное на половине ее максимальной интенсивности (рад).

Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Размеры кристаллитов

$(\text{NH}_4)_2 \text{SnCl}_6$		
2θ	hkl	d, nm
30.8190	2 2 2	111
46.94	5 1 1	89
64.1304	4 4 4	205
83.18	7 5 1	169

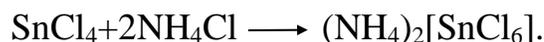
Из таблицы 1 видно, что размеры кристаллитов сформированного $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ варьируются от 89нм до 205нм в зависимости от кристаллографической плоскости.

Сформированный гексахлоростаннат (IV) аммония (другое название: Соль Пинка) – неорганическое соединение, комплексный хлорид олова и аммиака с формулой $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$. Гексахлоростаннат (IV) аммония образует бесцветные кристаллы кубической сингонии, пространственная группа $F m\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 1,0058$ нм, $Z = 4$.

Получение: Нейтрализация гексахлоростанната водорода раствором аммиака:



Растворение хлорида олова в растворе хлорида аммония:



Обе реакции имеют место быть в нашем случае, поскольку пленкообразующая система готовилась в этаноловой среде с малым количеством воды.

Структура элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ приведена на рисунке 30.

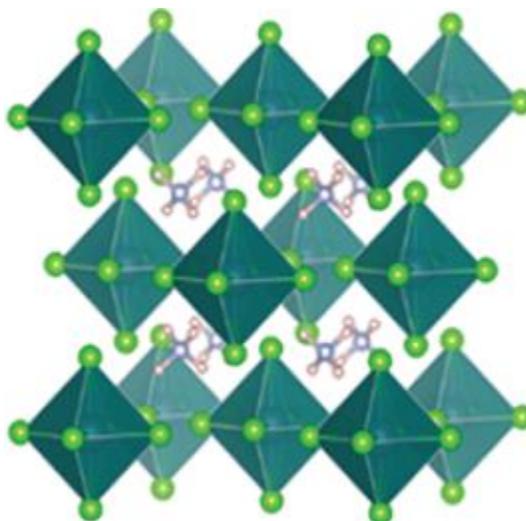


Рисунок 30 – Элементарная ячейка гексахлоростанната(IV) аммония [223]

Как видно из рисунка 30 гексахлоростаннат(IV) аммония является перовскитом. Как известно металлогалогенидные перовскиты обладают превосходными оптоэлектронными свойствами и имеют широкие перспективы применения в фотоприемниках, светодиодах, противоугонных материалах и т.д. [224-226].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была проведена исследовательская работа по «исследование свойств тонких пленок оксидов металла, нанесенных на гибких подложках». Представлен обширный литературный обзор. Проведены экспериментальные работы по нанесению пленок на гибкие подложки.

Методом золь-гель при применении спрей-пиролиза были синтезированы тонкие пленки SnO_2 на полиэтилентерафталат (ПЭТ) подложек.

Изображение поверхности синтезированных образцов были получены на оптическом микроскопе. Видно было что в пленках с добавкой NH_4OH формируются дендритные структуры в виде четырехконечных звезд или крестов.

Спектры пропускания и поглощения образцов были измерены с помощью спектрофотометра. По полученным спектрам пропускания и поглощения были исследованы оптические свойства образцов. Получено формирование пленок с характерной для SnO_2 шириной запрещенной зоны. Было рассчитано толщина пленок: без добавки – 100 ± 5 н, с добавкой NH_4OH – 120 ± 5 нм.

Обнаружено формирование перовскита $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ с оптической шириной запрещенной зоны 2,64 эВ при добавлении NH_4OH в пленкообразующую систему $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле.

Рентгеноструктурный анализ был произведен на настольном рентгеновской дифрактометре. Были получены размеры кристаллитов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nunes D, Vilarigues M, Correia J B and Carvalho P A 2012 Nickel–carbon nanocomposites: Synthesis, structural changes and strengthening mechanisms *Acta Materialia* 60 737-47
2. Vaseem M, Umar A and Hahn Y-B 2010 ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications *Metal oxide nanostructures and their applications* 5 1-36
3. Roduner E 2006 Size matters: why nanomaterials are different *Chemical Society Reviews* 35 583-92
4. Pitkethly M J 2004 Nanomaterials – the driving force *Materials Today* 7 20-9
5. Khan I, Saeed K and Khan I 2017 Nanoparticles: Properties, applications and toxicities *Arabian Journal of Chemistry*
6. Nunes D, Pimentel A, Santos L, Barquinha P, Fortunato E and Martins R 2017 Photocatalytic TiO₂ Nanorod Spheres and Arrays Compatible with Flexible Applications *Catalysts* 7 60
7. Yu X, Marks T J and Facchetti A 2016 Metal oxides for optoelectronic applications *Nat Mater* 15 383-96
8. Devan R S, Patil R A, Lin J-H and Ma Y-R 2012 One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications *Advanced Functional Materials* 22 3326-70
9. Fernández-García M and Rodriguez J A 2011 *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry: John Wiley & Sons, Ltd)*
10. Guo T, Yao M-S, Lin Y-H and Nan C-W 2015 A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures *CrystEngComm* 17 3551-85
11. Walia S, Balendhran S, Nili H, Zhuiykov S, Rosengarten G, Wang Q H, Bhaskaran M, Sriram S, Strano M S and Kalantar-zadeh K 2013 Transition metal oxides – Thermoelectric properties *Progress in Materials Science* 58 1443-89
12. Wang C, Yin L, Zhang L, Xiang D and Gao R 2010 Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors *Sensors* 10 2088
13. Phanichphant S 2014 Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors *Procedia Engineering* 87 795-802
14. Lin J, Heo Y-U, Nattestad A, Sun Z, Wang L, Kim J H and Dou S X 2014 3D hierarchical rutile TiO₂ and metal-free organic sensitizer producing dyesensitized solar cells 8.6% conversion efficiency *Scientific reports* 4 5769
15. Dinh N N, Oanh N T T, Long P D, Bernard M C and Hugot-Le Goff A 2003 Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol– gel method *Thin Solid Films* 423 70-6
16. Liu Y and Yang Y 2016 Recent Progress of TiO₂-Based Anodes for Li Ion Batteries *Journal of Nanomaterials* 2016 15
17. Nakata K and Fujishima A 2012 TiO₂ photocatalysis: Design and applications *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 169- 89

18. Bai J and Zhou B 2014 Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications *Chemical Reviews* 114 10131-76
19. Ansari A A, Alhoshan M, Alsalhi M and Aldwayyan A 2010 *Biosensors: InTech*
20. Tiemann M 2007 Porous Metal Oxides as Gas Sensors *Chemistry – A European Journal* 13 8376-88
21. Chen Z and Lu C 2005 Humidity sensors: a review of materials and mechanisms *Sensor letters* 3 274-95
22. Liu Z, Li F, Li S, Hu C, Wang W, Wang F, Lin F and Wang H 2015 Fabrication of UV photodetector on TiO₂/diamond film *Scientific reports* 5
23. Solanki P R, Kaushik A, Agrawal V V and Malhotra B D 2011 Nanostructured metal oxide-based biosensors *Npg Asia Materials* 3 17
24. Liu A 2008 Towards development of chemosensors and biosensors with metaloxide-based nanowires or nanotubes *Biosensors and Bioelectronics* 24 167-77
25. Dey A 2018 Semiconductor metal oxide gas sensors: A review *Materials Science and Engineering: B* 229 206-17
26. Afzal A, Cioffi N, Sabbatini L and Torsi L 2012 NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives *Sensors and Actuators B: Chemical* 171 25-42
27. Liu X, Cheng S, Liu H, Hu S, Zhang D and Ning H 2012 A Survey on Gas Sensing Technology *Sensors* 12 9635
28. Mishra S, Ghanshyam C, Ram N, Bajpai R P and Bedi R K 2004 Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation *Sensors and Actuators B: Chemical* 97 387-90
29. Staerz A, Berthold C, Russ T, Wicker S, Weimar U and Barsan N 2016 The oxidizing effect of humidity on WO₃ based sensors *Sensors and Actuators B: Chemical* 237 54-8
30. Zhang J, Qin Z, Zeng D and Xie C 2017 Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 6313-29
31. Steele J J, Taschuk M T and Brett M J 2008 Nanostructured Metal Oxide Thin Films for Humidity Sensors *IEEE Sensors Journal* 8 1422-9
32. Su P-G and Huang L-N 2007 Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films *Sensors and Actuators B: Chemical* 123 501-7
33. Vicente A T, Araújo A, Gaspar D, Santos L, Marques A C, Mendes M J, Pereira L, Fortunato E and Martins R 2017 *Nanostructured Solar Cells: InTech*
34. Coleman V A and Jagadish C 2006 *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, (Oxford: Elsevier Science Ltd) pp 1-20
35. Baruah S and Dutta J 2009 Hydrothermal growth of ZnO nanostructures *Science and Technology of Advanced Materials* 10 01300
36. Wen B, Huang Y and Boland J J 2008 Controllable Growth of ZnO Nanostructures by a Simple Solvothermal Process *The Journal of Physical Chemistry*

37. Kumar R, Umar A, Kumar G, Nalwa H S, Kumar A and Akhtar M S 2017 Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells *Journal of Materials Science* 52 4743-95
38. Tong Y, Liu Y, Dong L, Zhao D, Zhang J, Lu Y, Shen D and Fan X 2006 Growth of ZnO Nanostructures with Different Morphologies by Using Hydrothermal Technique *The Journal of Physical Chemistry B* 110 20263-7
39. Chang J and Waclawik E R 2012 Facet-controlled self-assembly of ZnO nanocrystals by non-hydrolytic aminolysis and their photodegradation activities *CrystEngComm* 14 4041-8
40. Zeng J H, Jin B B and Wang Y F 2009 Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks *Chemical Physics Letters* 472 90-5
41. Manthina V and Agrios A G 2016 Single-pot ZnO nanostructure synthesis by chemical bath deposition and their applications *Nano-Structures & Nano-Objects* 7 1-11
42. Yang J, Lin Y, Meng Y and Liu Y 2012 A two-step route to synthesize highly oriented ZnO nanotube arrays *Ceramics International* 38 4555-9
43. Preda N, Evanghelidis A, Enculescu M, Florica C and Enculescu I 2015 Zinc oxide electroless deposition on electrospun PMMA fiber mats *Materials Letters* 138 238-42
44. Rodrigues J, Cerqueira A F R, Sousa M G, Santos N F, Pimentel A, Fortunato E, da Cunha A F, Monteiro T and Costa F M 2016 Exploring the potential of laser assisted flow deposition grown ZnO for photovoltaic applications *Materials Chemistry and Physics* 177 322-9
45. Shi R, Yang P, Wang J, Zhang A, Zhu Y, Cao Y and Ma Q 2012 Growth of flowerlike ZnO via surfactant-free hydrothermal synthesis on ITO substrate at low temperature *CrystEngComm* 14 5996-6003
46. Pimentel A, Fortunato E, Gonçalves A, Marques A, Águas H, Pereira L, Ferreira I and Martins R 2005 Polycrystalline intrinsic zinc oxide to be used in transparent electronic devices *Thin Solid Films* 487 212-5
47. Rodrigues J, Cerqueira A F R, Sousa M G, Santos N F, Pimentel A, Fortunato E, da Cunha A F, Monteiro T and Costa F M 2016 Exploring the potential of laser assisted flow deposition grown ZnO for photovoltaic applications *Materials Chemistry and Physics* 177 322-9
48. Guo M Y, Fung M K, Fang F, Chen X Y, Ng A M C, Djurišić A B and Chan W K 2011 ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications *Journal of Alloys and Compounds* 509 1328-32
49. Pimentel A, Araújo A, Coelho B, Nunes D, Oliveira M, Mendes M, Águas H, Martins R and Fortunato E 2017 3D ZnO/Ag Surface-Enhanced Raman Scattering on Disposable and Flexible Cardboard Platforms *Materials* 10 1351
50. Asif M, Danielsson B and Willander M 2015 ZnO Nanostructure-Based Intracellular Sensor *Sensors* 15 11787

51. Gupta S K, Joshi A and Kaur M 2010 Development of gas sensors using ZnO nanostructures *Journal of Chemical Sciences* 122 57-62
52. Basyooni M A, Shaban M and El Sayed A M 2017 Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films *Scientific Reports* 7 41716
53. Jońca J, Ryzhikov A, Kahn M L, Fajerweg K, Chaudret B, Chapelle A, Menini P and Fau P 2014 Shape-controlled ZnO Nanostructures for Gas Sensing Applications *Procedia Engineering* 87 907-10
54. Spencer M J S and Yarovsky I 2010 ZnO Nanostructures for Gas Sensing: Interaction of NO₂, NO, O, and N with the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface *The Journal of Physical Chemistry C* 114 10881-93
55. Sadek A Z, Choopun S, Wlodarski W, Ippolito S J and Kalantar-zadeh K 2007 Characterization of ZnO Nanobelt-Based Gas Sensor for H₂, NO₂, and Hydrocarbon Sensing *IEEE Sensors Journal* 7 919-24
56. Cho P-S, Kim K-W and Lee J-H 2006 NO₂ sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method *Journal of Electroceramics* 17 975-8
57. Galstyan V, Comini E, Baratto C, Faglia G and Sberveglieri G 2015 Nanostructured ZnO chemical gas sensors *Ceramics International* 41 14239-44
58. Dilonardo E, Penza M, Alvisi M, Di Franco C, Palmisano F, Torsi L and Cioffi N 2016 Evaluation of gas-sensing properties of ZnO nanostructures electrochemically doped with Au nanophases *Beilstein Journal of Nanotechnology* 7 22-31
59. Li D, Zhang Y, Liu D, Yao S, Liu F, Wang B, Sun P, Gao Y, Chuai X and Lu G 2016 Hierarchical core/shell ZnO/NiO nanoheterojunctions synthesized by ultrasonic spray pyrolysis and their gas-sensing performance *CrystEngComm* 18 8101-7
60. Wang C, Cui X, Liu J, Zhou X, Cheng X, Sun P, Hu X, Li X, Zheng J and Lu G 2016 Design of Superior Ethanol Gas Sensor Based on Al-Doped NiO NanorodFlowers *ACS Sensors* 1 131-6
61. Ghanem S, Telia A, Boukaous C and Aida M S 2015 Humidity sensor characteristics based on ZnO nanostructure grown by sol-gel method *International Journal of Nanotechnology* 12 697-707
62. Herrán J, Fernández I, Ochoteco E, Cabañero G and Grande H 2014 The role of water vapour in ZnO nanostructures for humidity sensing at room temperature *Sensors and Actuators B: Chemical* 198 239-42
63. 2015 High-performance self-powered/active humidity sensing of Fe-doped ZnO nanoarray nanogenerator *Sensors and Actuators B: Chemical* 213 382
64. Yuan Q, Li N, Tu J, Li X, Wang R, Zhang T and Shao C 2010 Preparation and humidity sensitive property of mesoporous ZnO–SiO₂ composite *Sensors and Actuators B: Chemical* 149 413-9
65. Gu L, Zheng K, Zhou Y, Li J, Mo X, Patzke G R and Chen G 2011 Humidity sensors based on ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays with enhanced sensitivity *Sensors and Actuators B: Chemical* 159 1-7

66. Park T, Lee K E, Kim N, Oh Y, Yoo J-K and Um M-K 2017 Aspect ratio-controlled ZnO nanorods for highly sensitive wireless ultraviolet sensor applications *Journal of Materials Chemistry C* **5** 12256-63
67. Dong M, Wang Y, Li Z, Weng Z and Yu N 2018 Simple Fabrication of Homogeneous ZnO Core/Shell Nanorod Arrays for Ultraviolet Photodetectors *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **18** 5686-91
68. Alenezi M R, Henley S J and Silva S R P 2015 On-chip Fabrication of High Performance Nanostructured ZnO UV Detectors *Scientific Reports* **5** 8516
69. Pimentel A, Nunes D, Duarte P, Rodrigues J, Costa F M, Monteiro T, Martins R and Fortunato E 2014 Synthesis of Long ZnO Nanorods under Microwave Irradiation or Conventional Heating *The Journal of Physical Chemistry C* **118** 14629-39
70. Pimentel A, Samouco A, Nunes D, Araújo A, Martins R and Fortunato E 2017 Ultra-Fast Microwave Synthesis of ZnO Nanorods on Cellulose Substrates for UV Sensor Applications *Materials* **10** 1308
71. Suo B, Weiwei W, Yong Q, Nuanyang C, J. B D and Xudong W 2011 High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates *Advanced Functional Materials* **21** 4464-9
72. Noushin N, Renheng B, Fan W, Lan F and Antonio T 2015 Ultraporous Electron-Depleted ZnO Nanoparticle Networks for Highly Sensitive Portable Visible-Blind UV Photodetectors *Advanced Materials* **27** 4336-43
73. Rathee D, Arya S and Kumar M 2011 Analysis of TiO₂ for microelectronic applications: effect of deposition methods on their electrical properties *Frontiers of Optoelectronics in China* **4** 349-58
74. Di Paola A, Bellardita M and Palmisano L 2013 Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst *Catalysts* **3** 36-73
75. Zhang H, Finnegan M and Banfield J F 2001 Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature *Nano Letters* **1** 81-5
76. Allen N S, Mahdjoub N, Vishnyakov V, Kelly P J and Kriek R J The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂) *Polymer Degradation and Stability*
77. Pimentel A, Nunes D, Pereira S, Martins R and Fortunato E 2016 *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, ed W Cao (Rijeka: InTech) p Ch. 02
78. Reyes-Coronado D, Rodríguez-Gattorno G, Espinosa-Pesqueira M, Cab C, De Coss R and Oskam G 2008 Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile *Nanotechnology* **19** 145605
79. Khan M M, Ansari S A, Pradhan D, Ansari M O, Han D H, Lee J and Cho M H 2014 Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies *Journal of Materials Chemistry A* **2** 637-44

80. Rocquefelte X, Goubin F, Koo H-J, Whangbo M-H and Jolic S 2004 Investigation of the Origin of the Empirical Relationship between Refractive Index and Density on the Basis of First Principles Calculations for the Refractive Indices of Various TiO₂ Phases *Inorganic Chemistry* 43 2246-51
81. Wypych A, Bobowska I, Tracz M, Opasinska A, Kadlubowski S, Krzywania-Kaliszewska A, Grobelny J and Wojciechowski P 2014 Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods *Journal of Nanomaterials* 2014 9
82. Maziarz W, Kusior A and Trenczek-Zajac A 2016 Nanostructured TiO₂-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases *Beilstein journal of nanotechnology* 7 1718
83. Mo S-D and Ching W Y 1995 Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite *Physical Review B* 51 13023-32
84. Antonelli D M and Ying J Y 1995 Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method *Angewandte Chemie International Edition in English* 34 2014-7
85. Verma R, Gangwar J and Srivastava A K 2017 Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health *RSC Advances* 7 44199-224
86. Wu J-M, Shih H C, Wu W-T, Tseng Y-K and Chen I C 2005 Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires *Journal of Crystal Growth* 281 384-90
87. Boyadzhiev S, Georgieva V and Rassovska M 2010 Characterization of reactive sputtered TiO₂ thin films for gas sensor applications. In: *Journal of Physics: Conference Series*: IOP Publishing) p 012040
88. Jiang L C and Zhang W D 2009 Electrodeposition of TiO₂ nanoparticles on multiwalled carbon nanotube arrays for hydrogen peroxide sensing *Electroanalysis* 21 988-93
89. Lee D, Rho Y, Allen F I, Minor A M, Ko S H and Grigoropoulos C P 2013 Synthesis of hierarchical TiO₂ nanowires with densely-packed and omnidirectional branches *Nanoscale* 5 11147-52
90. Pimentel A, Nunes D, Pereira S, Martins R and Fortunato E 2016 *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, ed W Cao (Rijeka: InTech) p Ch. 03
91. Yang H G and Zeng H C 2004 Preparation of Hollow Anatase TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening *The Journal of Physical Chemistry B* 108 3492-5
92. Ovenstone J and Yanagisawa K 1999 Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination *Chemistry of Materials* 11 2770-4
93. Panigrahi S, Jana S, Calmeiro T, Nunes D, Martins R and Fortunato E 2017 Imaging the Anomalous Charge Distribution Inside CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Sensitized Solar Cells *ACS Nano* 11 10214-21

94. Guan K 2005 Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films *Surface and Coatings Technology* 191 155-60
95. Ni M, Leung M K, Leung D Y and Sumathy K 2007 A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 401-25
96. Yu J, Low J, Xiao W, Zhou P and Jaroniec M 2014 Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} facets *Journal of the American Chemical Society* 136 8839-42
97. Ferroni M, Guidi V, Martinelli G, Faglia G, Nelli P and Sberveglieri G 1996 Characterization of a nanosized TiO₂ gas sensor *Nanostructured materials* 7 709-18
98. Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, Kramer A, Sutter E and Batzill M 2014 Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO(2) films *Scientific Reports* 4 4043
99. Kyu R D, Seok C W, Hoon A S, Harim J and Hak K J 2013 One-step Synthesis of Vertically Aligned Anatase Thornbush-like TiO₂ Nanowire Arrays on Transparent Conducting Oxides for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells *ChemSusChem* 6 1384-91
100. Nakajima H, Mori T, Shen Q and Toyoda T 2005 Photoluminescence study of mixtures of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles: Influence of charge transfer between the nanoparticles on their photoluminescence excitation bands *Chemical Physics Letters* 409 81-4
101. Wang Y, Li L, Huang X, Li Q and Li G 2015 New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts *RSC Advances* 5 34302-13
102. Liu C, Lu H, Zhang J, Gao J, Zhu G, Yang Z, Yin F and Wang C 2018 Crystal facet-dependent p-type and n-type sensing responses of TiO₂ nanocrystals *Sensors and Actuators B: Chemical* 263 557-67
103. Zhu Z, Lin S-J, Wu C-H and Wu R-J 2018 Synthesis of TiO₂ nanowires for rapid NO₂ detection *Sensors and Actuators A: Physical* 272 288-94
104. Seo M-H, Yuasa M, Kida T, Huh J-S, Shimano K and Yamazoe N 2009 Gas sensing characteristics and porosity control of nanostructured films composed of TiO₂ nanotubes *Sensors and Actuators B: Chemical* 137 513-20
105. Alberti A, Renna L, Sanzaro S, Smecca E, Mannino G, Bongiorno C, Galati C, Gervasi L, Santangelo A and La Magna A 2018 Innovative spongy TiO₂ layers for gas detection at low working temperature *Sensors and Actuators B: Chemical* 259 658-67
106. Ruiz A M, Sakai G, Cornet A, Shimano K, Morante J R and Yamazoe N 2003 Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring *Sensors and Actuators B: Chemical* 93 509-18
107. Dario B, Michael P, Carlo C, Paul M and 2Alessandro M 2008 Gold Nanoparticle-Doped TiO₂ Semiconductor Thin Films: Gas Sensing Properties *Advanced Functional Materials* 18 3843-9

108. Carney C M, Yoo S and Akbar S A 2005 TiO₂-SnO₂ nanostructures and their H₂ sensing behavior *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 29-33
109. Gong M, Li Y, Guo Y, Lv X and Dou X 2018 2D TiO₂ nanosheets for ultrasensitive humidity sensing application benefited by abundant surface oxygen vacancy defects *Sensors and Actuators B: Chemical* 262 350-8
110. Lin W-D, Liao C-T, Chang T-C, Chen S-H and Wu R-J 2015 Humidity sensing properties of novel graphene/TiO₂ composites by sol-gel process *Sensors and Actuators B: Chemical* 209 555-61
111. Su P-G and Wang C-P 2008 Flexible humidity sensor based on TiO₂ nanoparticles-polypyrrole-poly-[3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride composite materials *Sensors and Actuators B: Chemical* 129 538-43
112. Ali Hooshiar Z and Somayye M 2011 Silver Doped Titanium Dioxide Humidity Sensor *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 17 012015
113. Buvailo A I, Xing Y, Hines J, Dollahon N and Borguet E 2011 TiO₂/LiCl-Based Nanostructured Thin Film for Humidity Sensor Applications *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 528-33
114. Monroy E, Omnès F and Calle F 2003 Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors *Semiconductor Science and Technology* 18 R33
115. Yu X, Zhao Z, Zhang J, Guo W, Qiu J, Li D, Li Z, Mou X, Li L and Li A 2016 Rutile Nanorod/Anatase Nanowire Junction Array as Both Sensor and Power Supplier for High-Performance, Self-Powered, Wireless UV Photodetector *Small* 12 2759-67
116. Nunes D, Pimentel A, Araujo A, Calmeiro T, Panigrahi S, Pinto J, Barquinha P, Gama M, Fortunato E and Martins R Enhanced UV Flexible Photodetectors and Photocatalysts Based on TiO₂ Nanoplatfoms *Topics in Catalysis* 1-16
117. Zou J, Zhang Q, Huang K and Marzari N 2010 Ultraviolet Photodetectors Based on Anodic TiO₂ Nanotube Arrays *The Journal of Physical Chemistry C* 114 10725-9
118. Jie X, Huiyun W, Er-Jia G and Fang Y 2011 Highly sensitive fast-response UV photodetectors based on epitaxial TiO₂ films *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 375104
119. Yanru X, Lin W, Qinghao L, Yanxue C, Shishen Y, Jun J, Guolei L and Liangmo M 2014 High-performance self-powered UV photodetectors based on TiO₂ nano-branched arrays *Nanotechnology* 25 075202
120. Viticoli M, Curulli A, Cusma A, Kaciulis S, Nunziante S, Pandolfi L, Valentini F and Padeletti G 2006 Third-generation biosensors based on TiO₂ nanostructured films *Materials Science and Engineering: C* 26 947-51
121. Hu L, Huo K, Chen R, Gao B, Fu J and Chu P K 2011 Recyclable and High-Sensitivity Electrochemical Biosensing Platform Composed of Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays *Analytical Chemistry* 83 8138-44
122. Wang J, Xu G, Zhang X, Lv J, Zhang X, Zheng Z and Wu Y 2015 Electrochemical performance and biosensor application of TiO₂ nanotube arrays with mesoporous structures constructed by chemical etching *Dalton Transactions* 44 72

123. Hongwei G, Min S, Chao L and Shubai W 2012 Electrochemical DNA Biosensor Based on Graphene and TiO₂ Nanorods Composite Film for the Detection of Transgenic Soybean Gene Sequence of MON89788 *Electroanalysis* 24 2283-90
124. Jang H D, Kim S K, Chang H, Roh K-M, Choi J-W and Huang J 2012 A glucose biosensor based on TiO₂-Graphene composite *Biosensors and Bioelectronics* 38 184-8
125. Romero-Arcos M, Garnica-Romo M G, Martinez-Flores H E, Vázquez-Marrufo G, Ramírez-Bon R, González-Hernández J and Barbosa-Cánovas G V 2016 Enzyme Immobilization by Amperometric Biosensors with TiO₂ Nanoparticles Used to Detect Phenol Compounds *Food Engineering Reviews* 8 235-50
126. Akgul F A, Gumus C, Er A O, Farha A H, Akgul G, Ufuktepe Y and Liu Z 2013 Structural and electronic properties of SnO₂ *Journal of Alloys and Compounds* 579 50-6
127. Dieguez A, Romano-Rodríguez A, Vila A and Morante J 2001 The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles *Journal of Applied Physics* 90 1550-7
128. Chen P-J and Jeng H-T 2015 Phase diagram of the layered oxide SnO: GW and electron-phonon studies *Scientific Reports* 5 16359
129. Javaid K, Xie Y F, Luo H, Wang M, Zhang H L, Gao J H, Zhuge F, Liang L Y and Cao H T 2016 The electrical properties of n-ZnO/p-SnO heterojunction diodes *Applied Physics Letters* 109 123507
130. SnO Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0541683). Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan)
131. Diéguez A, Romano-Rodríguez A, Vilà A and Morante J R 2001 The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles *Journal of Applied Physics* 90 1550-7
132. González G B 2012 Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques *Materials* 5 818
133. Song P and Wen D 2009 Experimental Investigation of the Oxidation of Tin Nanoparticles *The Journal of Physical Chemistry C* 113 13470-6
134. Cheng Y, Huang J, Li J, Cao L and Qi H 2018 Hydrothermal synthesis of shape-controlled SnO as anode material for Li-ion batteries *IET Micro & Nano Letters* 13 257-60
135. Azam A, Habib S S, Salah N A and Ahmed F 2013 Microwave-assisted synthesis of SnO(2) nanorods for oxygen gas sensing at room temperature *International Journal of Nanomedicine* 8 3875-82
136. Ibarguen C A, Mosquera A, Parra R, Castro M S and Rodríguez-Páez J E 2007 Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route *Materials Chemistry and Physics* 101 433-40

137. Marikkannan M, Vishnukanthan V, Vijayshankar A, Mayandi J and Pearce J M 2015 A novel synthesis of tin oxide thin films by the sol-gel process for optoelectronic applications *AIP Advances* 5 027122
138. Fortunato E, Barros R, Barquinha P, Figueiredo V, Park S-H K, Hwang C-S and Martins R 2010 Transparent p-type SnO_x thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing *Applied Physics Letters* 97 052105
139. Nafiseh M, Mohammad R S, Elangovan E and Elvira F 2010 Characterization of SnO₂:F thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique *physica status solidi c* 7 2277-81
140. Shalan A E, Osama I, Rashad M M and Ibrahim I A 2014 An investigation on the properties of SnO₂ nanoparticles synthesized using two different methods *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 25 303-10
141. Jun G, Florent H, Jeremy L and Xile H 2018 Densely Packed, Ultra Small SnO Nanoparticles for Enhanced Activity and Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction *Angewandte Chemie International Edition* 57 2943-7
142. Xi G and Ye J 2010 Ultrathin SnO₂ Nanorods: Template- and Surfactant-Free Solution Phase Synthesis, Growth Mechanism, Optical, Gas-Sensing, and Surface Adsorption Properties *Inorganic Chemistry* 49 2302-9
143. Orlandi M O, Leite E R, Aguiar R, Bettini J and Longo E 2006 Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process *The Journal of Physical Chemistry B* 110 6621-5
144. Ying Z, Wan Q, Song Z T and Feng S L 2005 Controlled synthesis of branched SnO₂ nanowhiskers *Materials Letters* 59 1670-2
145. Caraveo-Frescas J A and Alshareef H N 2013 Transparent p-type SnO nanowires with unprecedented hole mobility among oxide semiconductors *Applied Physics Letters* 103 222103
146. Wu M, Zeng W and Li Y 2013 Hydrothermal synthesis of novel SnO₂ nanoflowers and their gas-sensing properties *Materials Letters* 104 34-6
147. Gyger F, Hübner M, Feldmann C, Barsan N and Weimar U 2010 Nanoscale SnO₂ Hollow Spheres and Their Application as a Gas-Sensing Material *Chemistry of Materials* 22 4821-7
148. Zhu L, Yang H, Jin D and Zhu H 2007 Hydrothermal synthesis of SnO nanoflakes as anode materials for lithium-ion batteries *Inorganic Materials* 43 1307-12
149. Abanades S, Charvin P, Lemont F and Flamant G 2008 Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen *International Journal of Hydrogen Energy* 33 6021-30
150. Liu Y, Jiao Y, Zhang Z, Qu F, Umar A and Wu X 2014 Hierarchical SnO₂ Nanostructures Made of Intermingled Ultrathin Nanosheets for Environmental Remediation, Smart Gas Sensor, and Supercapacitor Applications *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 2174-84

151. Das S and Jayaraman V 2014 SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors *Progress in Materials Science* 66 112-255
152. Wang B, Sun L and Wang Y 2018 Template-free synthesis of nanosheets-assembled SnO₂ hollow spheres for enhanced ethanol gas sensing *Materials Letters* 218 290-4
153. Huang J, Yu K, Gu C, Zhai M, Wu Y, Yang M and Liu J 2010 Preparation of porous flower-shaped SnO₂ nanostructures and their gas-sensing property *Sensors and Actuators B: Chemical* 147 467-74
154. Lipeng Q, Jiaqiang X, Xiaowen D, Qingyi P, Zhixuan C, Qun X and Feng L 2008 The template-free synthesis of square-shaped SnO₂ nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors *Nanotechnology* 19 185705
155. Chen Y J, Xue X Y, Wang Y G and Wang T H 2005 Synthesis and ethanol sensing characteristics of single crystalline SnO₂ nanorods *Applied Physics Letters* 87
156. Liu X, Ma T, Xu Y, Sun L, Zheng L, Schmidt O G and Zhang J 2018 Rolled-up SnO₂ nanomembranes: A new platform for efficient gas sensors *Sensors and Actuators B: Chemical* 264 92-9
157. Kuang X, Liu T, Shi D, Wang W, Yang M, Hussain S, Peng X and Pan F 2016 Hydrothermal synthesis of hierarchical SnO₂ nanostructures made of superfine nanorods for smart gas sensor *Applied Surface Science* 364 371-7
158. Young-Jin C, In-Sung H, Jae-Gwan P, Kyoung Jin C, Jae-Hwan P and Jong-Heun L 2008 Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity *Nanotechnology* 19 095508
159. Suman P H, Felix A A, Tuller H L, Varela J A and Orlandi M O 2013 Giant Chemo-Resistance of SnO disk-like structures *Sensors and Actuators B: Chemical* 186 103-8
160. Suman P H, Felix A A, Tuller H L, Varela J A and Orlandi M O 2015 Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents *Sensors and Actuators B: Chemical* 208 122-7
161. Wu Q-H, Li J and Sun S-G 2010 Nano SnO₂ gas sensors *Current Nanoscience* 6 525-38
162. Kolmakov A, Klenov D O, Lilach Y, Stemmer S and Moskovits M 2005 Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles *Nano Letters* 5 667-73
163. Wan Q and Wang T H 2005 Single-crystalline Sb-doped SnO₂ nanowires: synthesis and gas sensor application *Chemical Communications* 3841-3
164. Wei Y, Yi G, Xu Y, Zhou L, Wang X, Cao J, Sun G, Chen Z, Hari B and Zhang Z 2017 Synthesis, characterization, and gas-sensing properties of Ag/SnO₂/rGO composite by a hydrothermal method *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 17049-57
165. Yin L, Chen D, Cui X, Ge L, Yang J, Yu L, Zhang B, Zhang R and Shao G 2014 Normal-pressure microwave rapid synthesis of hierarchical SnO₂@rGO nanostructures

with superhigh surface areas as high-quality gas-sensing and electrochemical active materials *Nanoscale* 6 13690-700

166. Su P-G and Yang L-Y 2016 NH₃ gas sensor based on Pd/SnO₂/RGO ternary composite operated at room-temperature *Sensors and Actuators B: Chemical* 223 202

167. Li F, Gao X, Wang R and Zhang T 2018 Design of WO₃-SnO₂ core-shell nanofibers and their enhanced gas sensing performance based on different work function *Applied Surface Science* 442 30-7

168. Liu J, Wang T, Wang B, Sun P, Yang Q, Liang X, Song H and Lu G 2017 Highly sensitive and low detection limit of ethanol gas sensor based on hollow ZnO/SnO₂ spheres composite material *Sensors and Actuators B: Chemical* 245 551-9

169. Li L, Zhang C and Chen W 2015 Fabrication of SnO₂-SnO nanocomposites with p-n heterojunctions for the low-temperature sensing of NO₂ gas *Nanoscale* 7 12133-42

170. Chen W, Li Q, Gan H and Zeng W 2014 Study of CuO-SnO₂ heterojunction nanostructures for enhanced CO gas sensing properties *Advances in Applied Ceramics* 113 139-46

171. Wang Q, Kou X, Liu C, Zhao L, Lin T, Liu F, Yang X, Lin J and Lu G 2018 Hydrothermal synthesis of hierarchical CoO/SnO₂ nanostructures for ethanol gas sensor *Journal of Colloid and Interface Science* 513 760-6

172. Gao H, Zhao L, Wang L, Sun P, Lu H, Liu F, Chuai X and Lu G 2018 Ultrasensitive and low detection limit of toluene gas sensor based on SnO₂-decorated NiO nanostructure *Sensors and Actuators B: Chemical* 255 3505-15

173. Parthibavarman M, Hariharan V and Sekar C 2011 High-sensitivity humidity sensor based on SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation method *Materials Science and Engineering: C* 31 840-4

174. Li W, Liu J, Ding C, Bai G, Xu J, Ren Q and Li J 2017 Fabrication of Ordered SnO₂ Nanostructures with Enhanced Humidity Sensing Performance *Sensors* 17 2392

175. Yin M, Yang F, Wang Z, Zhu M, Liu M, Xu X and Li Z 2017 A Fast Humidity Sensor Based on Li(+)-Doped SnO(2) One-Dimensional Porous Nanofibers *Materials* 10 535

176. Song X, Qi Q, Zhang T and Wang C 2009 A humidity sensor based on KCl-doped SnO₂ nanofibers *Sensors and Actuators B: Chemical* 138 368-73

177. Ismail A S, Mamat M H, Malek M F, Yusoff M M, Mohamed R, Sin N D M, Suriani A B and Rusop M 2018 Heterogeneous SnO₂/ZnO nanoparticulate film: Facile synthesis and humidity sensing capability *Materials Science in Semiconductor Processing* 81 127-38

178. Tai W-P and Oh J-H 2002 Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured TiO₂-SnO₂ thin films *Sensors and Actuators B: Chemical* 85 154-7

179. Zhang D, Sun Y e, Li P and Zhang Y 2016 Facile Fabrication of MoS₂-Modified SnO₂ Hybrid Nanocomposite for Ultrasensitive Humidity Sensing *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 14142-9

180. Yadav B C, Sharma P and Khanna P K 2011 Morphological and humidity sensing characteristics of SnO₂-CuO, SnO₂-Fe₂O₃ and SnO₂-SbO₂ nanocooides *Bulletin of Materials Science* 34 689
181. Karthick S, Lee H-S, Kwon S-J, Natarajan R and Saraswathy V 2016 Standardization, Calibration, and Evaluation of Tantalum-Nano rGO-SnO₂ Composite as a Possible Candidate Material in Humidity Sensors *Sensors* 16 2079
182. Yujin C, Chunling Z, Maosheng C and Taihong W 2007 Photoresponse of SnO₂ nanobelts grown in situ on interdigital electrodes *Nanotechnology* 18 285502
183. Wu J-M and Kuo C-H 2009 Ultraviolet photodetectors made from SnO₂ nanowires *Thin Solid Films* 517 3870-3
184. Hu L, Yan J, Liao M, Wu L and Fang X 2011 Ultrahigh External Quantum Efficiency from Thin SnO₂ Nanowire Ultraviolet Photodetectors *Small* 7 1012-7
185. Sharma P and Sawyer S 2016 *A high responsivity SnO₂ hollow nanospheres based ultraviolet photodetector: IEEE)*
186. Lu M-L, Weng T-M, Chen J-Y and Chen Y-F 2012 Ultrahigh-gain single SnO₂ nanowire photodetectors made with ferromagnetic nickel electrodes *Npg Asia Materials* 4 e26
187. Xie T, Hasan M R, Qiu B, Arinze E S, Nguyen N V, Motayed A, Thon S M and Debnath R 2015 High-performing visible-blind photodetectors based on SnO₂/CuO nanoheterojunctions *Applied Physics Letters* 107 241108
188. Zheng L, Xiaoli Y, Haoran C and Zhongzhu L 2018 Flexible ultraviolet photodetectors based on ZnO–SnO₂ heterojunction nanowire arrays *Journal of Semiconductors* 39 024002
189. Tian W, Zhai T, Zhang C, Li S L, Wang X, Liu F, Liu D, Cai X, Tsukagoshi K, Golberg D and Bando Y 2013 Low-Cost Fully Transparent Ultraviolet Photodetectors Based on Electrospun ZnO-SnO₂ Heterojunction Nanofibers *Advanced Materials* 25 4625-30
190. Li X, Gao C, Duan H, Lu B, Wang Y, Chen L, Zhang Z, Pan X and Xie E 2012 High-Performance Photoelectrochemical-Type Self-Powered UV Photodetector Using Epitaxial TiO₂/SnO₂ Branched Heterojunction Nanostructure *Small* 9 2005-11
191. Gao C, Li X, Zhu X, Chen L, Wang Y, Teng F, Zhang Z, Duan H and Xie E 2014 High performance, self-powered UV-photodetector based on ultrathin, transparent, SnO₂–TiO₂ core–shell electrodes *Journal of Alloys and Compounds* 616 510-5
192. Huang Y, Yu Q, Wang J, Li X, Yan Y, Gao S, Shi F, Wang D and Yu C 2015 A high-performance self-powered UV photodetector based on SnO₂ mesoporous spheres @ TiO₂ *Electronic Materials Letters* 11 1059-65
193. Liu J, Li Y, Huang X and Zhu Z 2010 Tin Oxide Nanorod Array-Based Electrochemical Hydrogen Peroxide Biosensor *Nanoscale Research Letters* 5 1177
194. Haider A J, Jasim Mohammed A, Shaker S S, Yahya K Z and Haider M J 2017 Sensing Characteristics of Nanostructured SnO₂ Thin Films as Glucose Sensor *Energy Procedia* 119 473-81

195. J.Y. Oh, Z. Bao, Second skin enabled by advanced electronics, *Adv. Sci. (Weinh.)* 6 (2019), 1900186, <https://doi.org/10.1002/advs.201900186>.
196. Y. Ma, Y. Zhang, S. Cai, Z. Han, X. Liu, F. Wang, Y. Cao, Z. Wang, H. Li, Y. Chen, X. Feng, Flexible hybrid electronics for digital healthcare, *Adv. Mater.* 32 (2020), 1902062, <https://doi.org/10.1002/adma.201902062>.
197. W.A.D.M. Jayathilaka, K. Qi, Y. Qin, A. Chinnappan, W. Serrano-García, C. Baskar, H. Wang, J. He, S. Cui, S.W. Thomas, S. Ramakrishna, Significance of nanomaterials in wearables: a review on wearable actuators and sensors, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–21, <https://doi.org/10.1002/adma.201805921>.
198. J.C. Yang, J. Mun, S.Y. Kwon, S. Park, Z. Bao, S. Park, Electronic skin: recent progress and future prospects for skin-attachable devices for health monitoring, robotics, and prosthetics, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–50, <https://doi.org/10.1002/adma.201904765>.
199. T.R. Ray, J. Choi, A.J. Bandodkar, S. Krishnan, P. Gutruf, L. Tian, R. Ghaffari, J. A. Rogers, Bio-integrated wearable systems: a comprehensive review, *Chem. Rev.* 119 (2019) 5461–5533, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00573>.
200. B. Lu, Y. Chen, D. Ou, H. Chen, L. Diao, W. Zhang, J. Zheng, W. Ma, L. Sun, X. Feng, Ultra-flexible piezoelectric devices integrated with heart to harvest the biomechanical energy, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9, <https://doi.org/10.1038/srep16065>.
201. T. Cheng, Y. Zhang, W.Y. Lai, W. Huang, Stretchable thin-film electrodes for flexible electronics with high deformability and stretchability, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3349–3376, <https://doi.org/10.1002/adma.201405864>.
202. L. Pan, A. Chortos, G. Yu, Y. Wang, S. Isaacson, R. Allen, Y. Shi, R. Dauskardt, Z. Bao, An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–8, <https://doi.org/10.1038/ncomms4002>.
203. P. Ulanski, J.M. Rosiak, In: H.S. Nalwa (Ed.), *Polymeric Nano/Microgels, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, American Scientific Publishers, New York, 2004, pp. 845.
204. Q. Wang, L. Wang, M.S. Detamore, C. Berkland, *Adv. Mater.* 20 (2008) 236.
205. P. J. Flory, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1974, 57, 7.
206. K. S. Mazdiyasi and L. M. Brown, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2783.
207. Metal Oxide-Related Dendritic Structures: Self-Assembly and Applications for Sensor, Catalysis, Energy Conversion and Beyond Ruohong Sui, Paul A. Charpentier and Robert A. Marriott *Nanomaterials* 2021, 11, 1686. <https://doi.org/10.3390/nano11071686>.
208. Investigation of the Dendritic Structure Influence on the Electrical and Mechanical Properties Diversification of the Continuously Casted Copper Strand Małgorzata Zasadzinska, Tadeusz Knych, Beata Smyrak and Paweł Strzepek *Materials* 2020, 13, 5513; doi:10.3390/ma13235513.
209. Dmitrieva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B. The effect of NH₄F and NH₄OH on the structure and physical properties of thin SnO₂ films

synthesized by the sol-gel method // Glass physics and chemistry. – 2014. – Vol.40, №1. – P. 31-36.

210. Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B., Dmitriyeva E.A., Valitova I.V. Influence of plasma treatments on the microstructure and electrophysical properties of SnO_x thin films synthesized by magnetron sputtering and sol-gel technique// J. Mater. Sci.: Mater Electron. – 2008. – Vol.19. – P.382–387. doi:10.1007/s10854-008-9695-0.

211. Потемкина С.Н. Курс лекций по физике. – Тольяттинский государственный университет, Тольятти, 2007. – 32 с.

212. Murzalinov D.O., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Bondar E.A., Fedosimova A.I., Kemelbekova A.E. The effect of pH solution in the sol-gel process on the structure and properties of thin SnO₂ films // Processes. – 2022. – Vol.10, №1116. doi:10.3390/pr10061116.

213. Shongalova A., Aitzhanov M., Zhantuarov S., Urazov K., Fernandes P., Tokmoldin N., Correia M. R. Comparison of antimony selenide thin films obtained by electrochemical deposition and selenization of a metal precursor // Materials Today-Proceedings. – 2020 – V.25. – No.1. – P.77-82. - DOI: 10.1016/j.matpr.2019.11.291.

214. Fernandes P.A., Shongalova A., da Cunha A.F., Teixeira J.P., Leitao J.P., Cunha J.M.V, Bose S., Salome P.M.P., Correia M.R. Phase selective growth of Cu₁₂Sb₄S₁₃ and Cu₃SbS₄ thin films by chalcogenization of simultaneous sputtered metal precursors // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.797. – P.1359-1366. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.149.

215. Shongalova A., Correia M.R., Teixeira J.P., Leitao J.P., Gonzalez J.C., Ranjbar S., Garud S., Vermang B., Cunha J.M.V., Salome, P.M.P., Fernandes P.A. Growth of Sb₂Se₃ thin films by selenization of RF sputtered binary precursors // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – V.187. – P.219-226. – DOI: 10.1016/j.solmat.2018.08.003.

216. Ryabikin Yu.A., Shongalova A.K., Klimenov V.V., Glazman V.B., Baitimbetova B.A., Kamytbaeva A.U., Isova A.T., Tokmoldin S.Zh. Influence of heat treatment on optical and paramagnetic characteristics of carbon films // Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. – 2015. – V.6. – P.71-77.

217. Оптическое поглощение полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированного углеродными и фторуглеродными тонкими пленками В.И.Кузькин, С.В.Петрунин, В.М. Елинсон Сборник трудов XXIV Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», Судак, 16 – 23 сентября 2017 г. Страница 274-278.

218. Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B. The effect of NH₄F and NH₄OH on the structure and physical properties of thin SnO₂ films synthesized by the sol-gel method //Glass physics and chemistry. – 2014. – Vol.40. – No.1. – P.31-36.

219. Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Grushevskaya E.A., Murzalinov D.O.,

Serikkanov A.S., Tompakova N.M., Fedosimova A.I., Temiraliev A.T. The effect of three-minute exposure of oxygen plasma on the properties of tin oxide films // Bulletin of the University of Karaganda. – 2020. – V.3(99). – P. 38-45. doi:10.31489/2020Ph3/38-45.

220. Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B., Dmitriyeva E.A., Valitova I.V. Influence of plasma treatments on the microstructure and electrophysical properties of SnO_x thin films synthesized by magnetron sputtering and sol-gel technique // Journal of Materials Science-Materials in Electronics. – 2008. – V.19.– P. S382-S387. - DOI: 10.1007/s10854-008-9695-0.

221. Konan F.K., Hartiti B., Batan A., Aka B. X-ray Diffraction, XPS, and Raman spectroscopy of coated ZnO:Al (1-7 at%) nanoparticles // E-journal of surface science and nanotechnology. – 2019. – Vol.17. – P.163-168. – DOI: 10.1380/ejsnt.2019.163.

222. Konan F.K., Ncho J.S., Nkuissi H.J.T., Hartiti B., Boko A. Influence of the precursor concentration on the morphological and structural properties of zinc oxide (ZnO) // Materials chemistry and physics. – 2019. – Vol. 229. – P.330-333. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.082.

223. Excitation-Wavelength-Dependent Emission Behavior in (NH₄)₂SnCl₆ via Sb³⁺ Dopant Hongjun Lin, Qilin Wei, Bao Ke, Wenchao Lin, Hualin Zhao, and Bingsuo Zou // <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c03287> J. Phys. Chem. Lett. 2023, 14, 1460–1469.

224. Dincer, C.; Bruch, R.; Costa Rama, E.; Fernández Abedul, M. T.; Merkoçi, A.; Manz, A.; Urban, G. A.; Güder, F. Disposable sensors in diagnostics, food, and environmental monitoring. Adv. Mater. 2019, 31 (30), 1806739.

225. Yao, S.; Yang, L.; Shi, S.; Zhou, Y.; Long, M.; Zhang, W.; Cai, S.; Huang, C.; Liu, T.; Zou, B. A Two-in-One Annealing Enables Dopant Free Block Copolymer Based Organic Solar Cells with over 16% Efficiency. Chin. J. Chem..2022 DOI: 10.1002/cjoc.202200645.

226. Faheem, M. B.; Khan, B.; Feng, C.; Farooq, M. U.; Raziq, F.; Xiao, Y.; Li, Y. All-inorganic perovskite solar cells: energetics, key challenges, and strategies toward commercialization. ACS Energy Letters 2020, 5 (1), 290–320.