

УДК 538.9

МРНТИ 29.19.16; 29.19.22

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-4-219-233>

¹Шонғалова А.Қ.,

PhD, с.н.с., ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Лебедев И.А.,

докт. физ.-матем. наук, ORCID ID: 0000-0002-7562-9925,

e-mail: lebedev692007@yandex.ru

^{1*}Бондарь Е.А.,

PhD, с.н.с., ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,

*e-mail: bondar@sci.kz

¹Дмитриева Е.А.,

канд. физ.-матем. наук, в.н.с., ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,

e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

¹Федосимова А.И.,

PhD, ассоц. профессор, ORCID ID: 0000-0001-9607-6074,

e-mail: ananastasia@list.ru

¹Ибраимова С.А.,

инженер ФТИ, ORCID ID: 0000-0002-6652-9252,

e-mail: sayara_ibraimova@mail.ru

¹Кемелбекова А.Е.,

PhD, с.н.с., ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,

e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

¹Жұмабай Б.,

м.н.с., ORCID ID: 0000-0001-8603-633,

e-mail: b.Zhymabay@sci.ox

¹Нұрбаев Б.М.,

инженер ФТИ, ORCID ID: 0000-0002-3059-6349,

e-mail: bedel.armia.99@gmail.com

¹Исаева Ұ.Б.,

PhD, м.н.с., ORCID ID: 0000-0001-6976-6096,

e-mail: ulyajan_1603@mail.ru

²Кучкаров К.М.,

докт. физ.-матем. наук, ORCID ID: 0000-0002-2238-7205,

e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

¹Физико-технический институт, Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

²Физико-технический институт Академии наук Республики Узбекистан,

г. Ташкент, Узбекистан

ИЗУЧЕНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Аннотация

Среди большого числа физических и химических методов получения материалов с разнообразными функциональными характеристиками одним из весьма интересных и простых методов является золь-гель технология. Материалы, синтезированные при помощи золь-гель технологии, имеют высокую химическую однородность, что определенно является большим плюсом. А благодаря изменению исходных условий среды и параметров растворов имеется возможность контроля размера и формы получаемых частиц, а также структуры пор синтезируемых продуктов. В настоящее время большое внимание уделяется изучению иерархических структур на основе диоксида олова. Поскольку их отличают большая площадь поверхности, стабильные физико-химические свойства, низкая стоимость получения, экологичность метода, а также высокая поверхностная проницаемость и низкая плотность. Настоящая статья описывает результаты синтеза иерархических структур в тонких пленках на основе диоксида олова. Исходным раствором является лиофильная

пленкообразующая система $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$. Обнаружена прямая зависимость формирования иерархических структур от объема добавки гидроксида аммония. Что способствует контролю формы и размера синтезируемых структур при изменении соотношения исходных прекурсоров. И, как следствие, позволяет влиять на конечные физико-химические характеристики получаемых образцов для дальнейшего их применения в качестве прозрачных проводящих покрытий, сенсоров различных газов (в том числе токсичных), в солнечных панелях и т.д.

Ключевые слова: диоксид олова, золь-гель метод, иерархические структуры, наноразмерные пленки, оптические свойства, сенсоры газов.

Введение

Среди большого числа физических и химических методов получения материалов с разнообразными функциональными характеристиками одним из весьма интересных и простых методов является золь-гель технология [1–5]. Золь-гель технология включает в себя синтез материалов из исходных растворов (к примеру, пленкообразующих), причем на первой стадии раствор модифицируется при «созревании» в золь, а на второй стадии золь переходит уже в гель. Спектр применения золь-гель технологии очень обширен. К примеру, золь-гель технология используется для получения опто-химических датчиков [6], композитных фотокатализаторов [7], для получения материалов, применяемых для каталитической очистки частиц сажи из дизельных двигателей [8], для синтеза флуоресцентных наноперовскитов, которые применяются в дактилоскопии [9]. Следует отметить, что золь-гель метод зарекомендовал себя как основа новейших нанотехнологий синтеза наночастиц для потенциального применения в дозиметрии [10]. С помощью золь-гель метода получают тонкие пленки для перовскитных солнечных элементов [11]. Более того, золь-гель методом получают наноструктуры, применяемые для удаления кристаллического фиолетового красителя из водных сред. Данный краситель представляет значительную опасность для здоровья человека, включая канцерогенные и мутагенные эффекты, а также опасность для окружающей среды из-за его стойкости и токсичности в водных экосистемах [12]. Ну и, наконец, с помощью золь-гель технологии получают тонкие наноструктурные пленки на основе диоксида олова [13]. Тонкие наноструктурированные пленки, нанодисперсные порошки, а также композитные системы из SnO_2 представляют собой функциональные материалы со множеством применений. Покрытия на основе диоксида олова применяют как трехмерный макропористый анод в литий-ионных батареях, как активные слои или же основу в газовых сенсорах, а также как защитный слой от коррозии и т.д. [14, 15]. Следует отметить, что одно из основных свойств наноструктурированных тонких пленок SnO_2 заключается в изменении электропроводности при адсорбции газа. В связи с чем они находят применение в сенсорах газов различного рода, в том числе имеющих токсичное и взрывоопасное действие [16–19].

Одной из важных характеристик формирования синтезируемых тонких пленок диоксида олова является pH-уровень исходных пленкообразующих растворов. Зачастую в экспериментах работают с pH растворов в диапазоне от 7 до 11 [20]. Настоящая работа направлена на диапазон в интервале от 1,4–1,53 для pH. Что не случайно, поскольку в данном диапазоне меняются характеристики поглощения света, а также поверхностного сопротивления. И поверхностный диоксид олова переходит в объемный.

Формирование структур различного рода влияет на уникальность свойств наноматериалов. Отмечается, что у иерархических структур формирование полезных функций происходит как в нанометровой, так и в других структурных областях [21]. Иерархические структуры, сформированные в тонких пленках диоксида олова, отличаются большой площадью поверхности, стабильные физико-химические свойства, низкая стоимость получения, экологичность метода, а также высокая поверхностная проницаемость и низкая плотность.

Материалы и методы

Для проведения эксперимента по синтезу пленкообразующих систем применены следующие реагенты:

- 1) порошок пятиводного хлорида олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

- 2) этиловый спирт C_2H_5OH (ГОСТ 5962-13);
- 3) концентрированный водный раствор аммиака NH_4OH .

Всего было приготовлено 6 пленкообразующих растворов с помощью золь-гель метода.

Для приготовления которых использовали:

- 1) $m(SnCl_4 \cdot 5H_2O) = 3,9072$ г
- 2) $V(C_2H_5OH) = 100$ мл
- 3) $V(NH_4OH) = 0$ мл; 0,1 мл; 0,2 мл; 0,4 мл; 0,8 мл; 1,6 мл.

Порошок $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ засыпали в колбу $V=100$ мл и растворяли в этиловом спирте $V=50$ мл. Далее в отдельную колбу заливали этиловый спирт $V=25$ мл и добавляли необходимое количество концентрированного водного раствора аммиака. Полученный раствор вводили в исходную колбу по каплям. Далее заливали оставшимся объемом этилового спирта. Тщательно перемешивали и отправляли в темное место на сутки для «созревания» раствора.

Таблица 1 демонстрирует объем добавки гидроксида аммония, pH пленкообразующих систем, содержание ионов олова и аммония в 100 мл раствора, а также их соотношение.

Таблица 1 – Уровень pH пленкообразующих растворов в зависимости от объема добавляемого гидроксида аммония, содержание ионов олова и аммония в 100 мл раствора

$V(NH_4OH)$ в мл	pH пленкообразующих систем	Содержание ионов олова в 100мл (в молях)	Содержание ионов аммония в 100мл (в молях)	Соотношение ионов аммония к олову
0	1,40	0,011	0	0
0,2	1,42	0,011	0,0025	0,227
0,4	1,44	0,011	0,005	0,455
0,8	1,46	0,011	0,01	0,909
1,6	1,49	0,011	0,02	1,818

В системах происходят следующие химические реакции:



При взаимодействии с концентрированным водным раствором аммиака протекают следующие реакции:



Синтезируемые образцы наносили на разогретую до 100 °C стеклянную подложку методом спрей-пиролиза и отжигали в течение 15 минут.

pH среды синтезируемых пленкообразующих растворов измеряли при помощи pH метра «pH – 150M». Морфология поверхности синтезируемых наноразмерных пленок изучалась на оптическом микроскопе МПЭ-11. Для лучшего понимания структуры пленок и распределения в них химических элементов (Sn, N, Cl) сделаны СЭМ-изображения поверхности полученных образцов, проведены картирование и элементный анализ. Эти результаты были получены на сканирующем электронном микроскопе СС-66 (Китай). Прозрачность образцов измеряли на спектрофотометре UNICO Spectro Quest 2800.

Результаты и обсуждение

Для того чтобы оценить функциональные характеристики синтезируемых образцов была изучена их структура. Полученные данные образцов, отожженных на плитке при 100 °С, представлены на рисунке 1.

Рисунок 1 (а) демонстрирует слабую адгезию пленки к поверхности, а также неоднородность поверхности. Наблюдаются структуры круглой формы порядка 3 мкм. Разброс структур по поверхности пленки неравномерен, что может быть связано со скоростью оседания капель раствора на подложку при спрей-пиролизе. При добавлении 0,2 мл гидроксида аммония (рисунок 1(б)) в раствор в пленке образуются структуры крестообразной и цветочкоподобной формы разных размеров от нескольких мкм до десятка мкм. Разнообразие формы структур может быть связано с превалированием содержания ионов Sn над ионами NH₄, а также с процессом оседания капель раствора на подложку и временем их фиксации. Следует отметить, что распределение структур по поверхности пленки равномерное. На рисунке 1 (в) наблюдаются структуры треугольной и шестиугольной формы, размеры которых порядка нескольких десятков микрометров. Образование подобных структур может указывать на формирование промежуточного соединения, которое образовалось в результате недостаточной температуры отжига. Отмечается стремление структур к образованию конгломератов. Рисунок 1(г) демонстрирует наличие в структуре поверхности как объектов шестигранной и крестообразной формы, так и цветочкоподобной. А это означает, что в составе присутствуют как непосредственно структуры SnO₂ (цветок) и NH₄Cl (крест), но и промежуточное образование. Кроме того, размер структур значительно больше, чем в предыдущих образцах. Размеры структур достигают нескольких сотен микрометров. Но также присутствуют и структуры порядка нескольких микрон. Что тоже может быть связано со скоростью оседания капель и временем их фиксации. Рисунок 1(д) показывает наличие шестигранных и крестообразных структур, тогда как цветочкоподобные структуры не наблюдаются. Что дает повод предположить отсутствие в составе пленок соединения SnO₂. Следует отметить, что данное предположение исходит из того, что элементарная ячейка диоксида олова имеет форму шестилепесткового цветка, а у соединения NH₄Cl она напоминает крест.

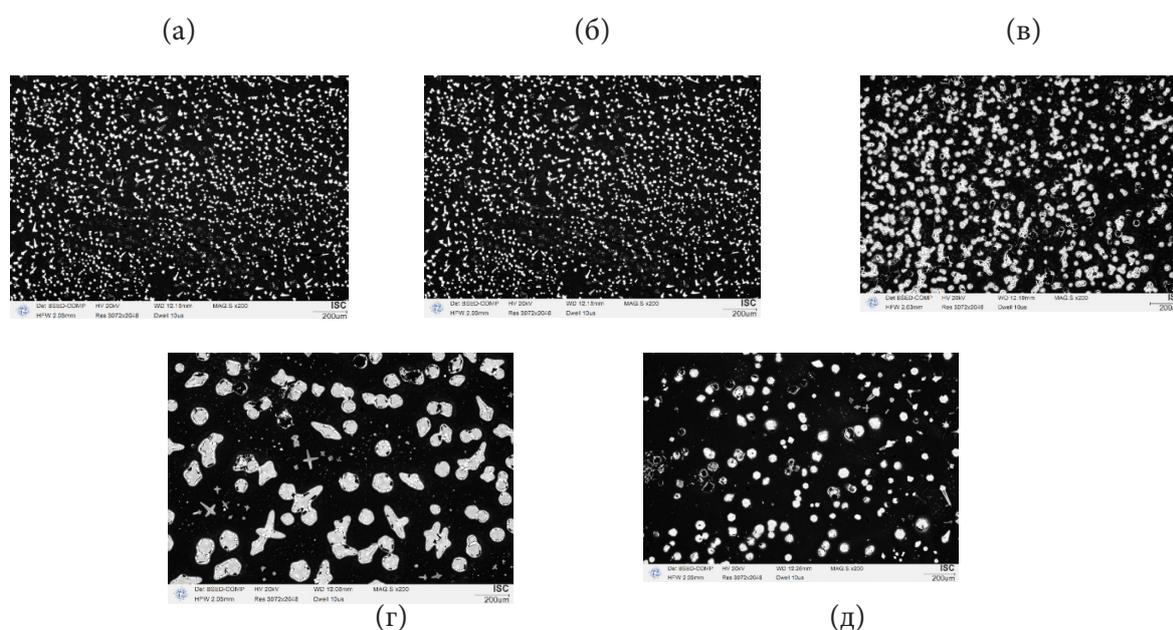


Рисунок 1 – Структура синтезируемых образцов со следующим содержанием гидроксида аммония в 100 мл раствора: а) 0 мл; б) 0,2 мл; в) 0,4 мл; г) 0,8 мл; д) 1,6 мл

Схематично данное описание можно представить следующим образом (рисунок 2):

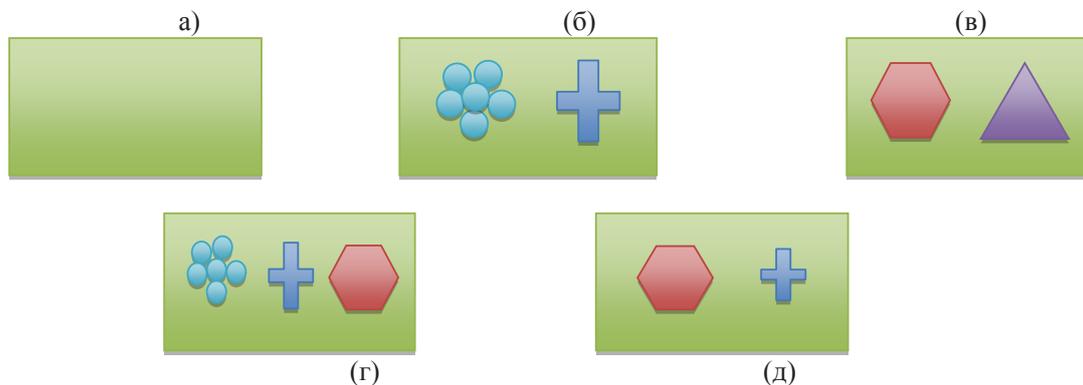
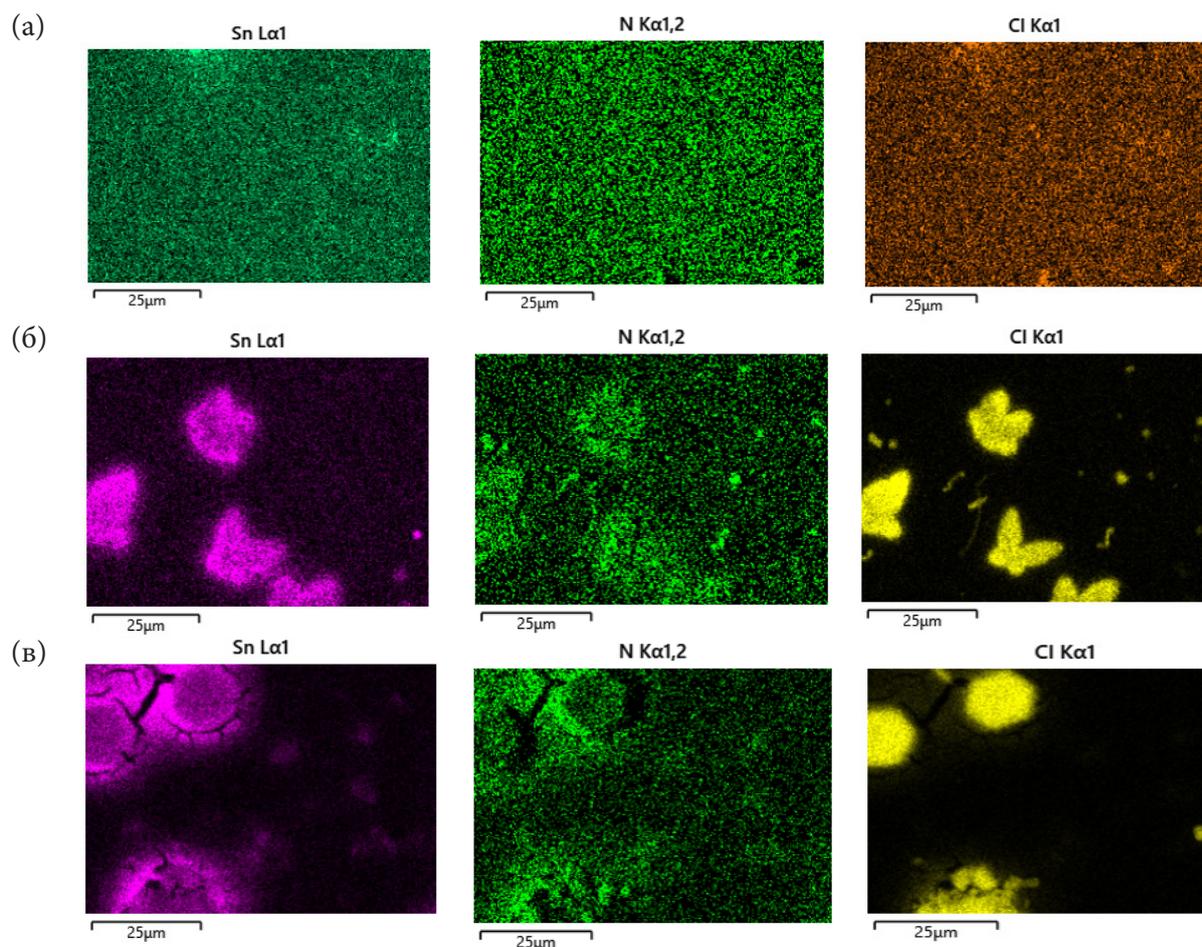


Рисунок 2 – Схема формирования структур в полученных образцах

Для лучшего понимания распределения олова, азота и хлора в полученных образцах было проведено их картирование. Результаты представлены на рисунке 3.



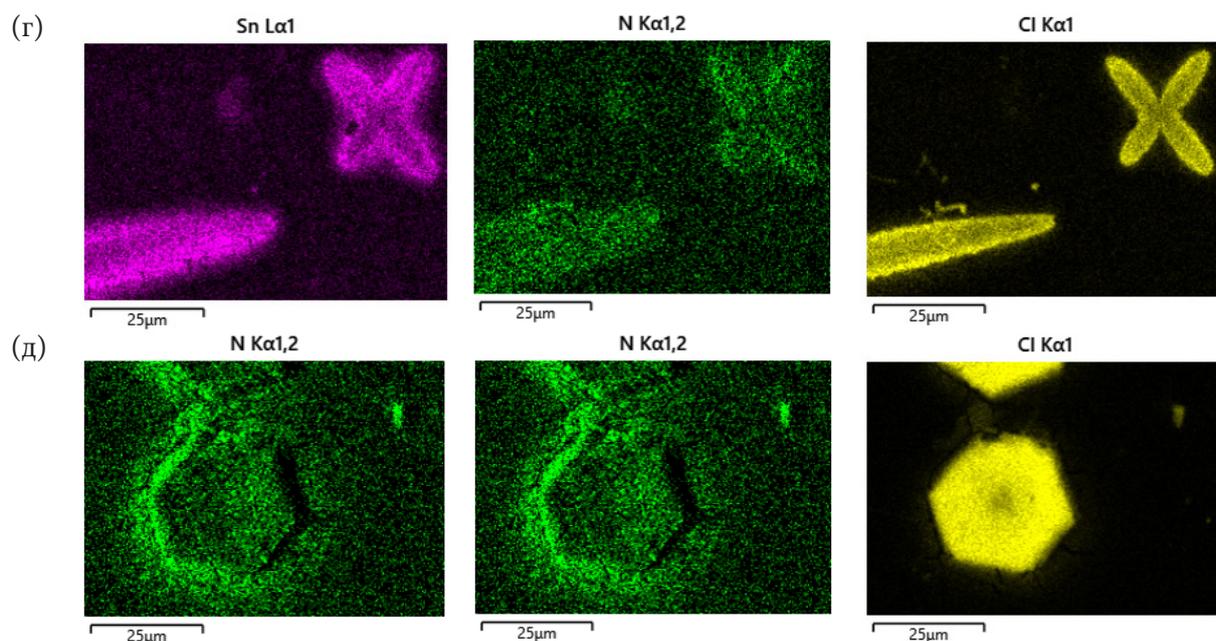


Рисунок 3 – Распределение олова, азота и хлора по поверхности синтезируемых образцов, со следующим содержанием гидроксида аммония в 100 мл раствора:
а) 0 мл; б) 0,2 мл; в) 0,4 мл; г) 0,8 мл; д) 1,6 мл

Рисунок 3(а) демонстрирует равномерное распределение элементов Sn, N и Cl по всей поверхности пленки, не содержащей добавки гидроксида аммония. При добавлении в раствор 0,2 мл гидроксида аммония (рисунок 3(б)) начинают формироваться крестообразные и цветочкоподобные структуры. Однако распределение элементов Sn, N и Cl по всей поверхности пленки неравномерное. Азот присутствует во всей пленке, тогда как Sn и Cl только в самих структурах. Аналогичная ситуация наблюдается и при добавлении 0,4 мл гидроксида аммония в раствор (рисунок 3(в)). Однако структуры имеют форму шестигранника. Что наводит на мысль о том, что структуры также имеют в составе Sn и Cl, но, вероятно, в другом соотношении, нежели в образце, представленном на рисунке 3(б). Рисунок 3(г) показывает примерно ту же картину, что и предыдущие образцы (рисунок 3(б) и (в)). Однако структуры в данном случае гораздо крупнее. И как показал СЭМ, при данном количестве гидроксида аммония в составе раствора здесь наблюдаются структуры трех форм: шестигранной, цветочкоподобной и крестообразной. Следовательно, формирование структур связано как с соотношением в их составе Sn, N и Cl, так и со скоростью нанесения и временем фиксации пленки к поверхности. Рисунок 3(д) показывает аналогичную рисунку 3(в) ситуацию. Однако шестиугольные структуры гораздо больше. Содержание Cl, однако, больше, нежели Sn.

Для дальнейшего изучения состава полученных структур был проведен элементный анализ. Ниже приведен элементный анализ образцов, отожженных при 100 °С.

Согласно таблице 1 пленка без добавки гидроксида аммония (а) содержит олово в своем составе порядка 69%, кислорода порядка 18% и хлора порядка 12%, тогда как содержание азота элементный анализ не показал вовсе. Что противоречит картированию образцов. Пленка, содержащая 0,2 мл гидроксида аммония (таблица 1(б)), также не содержит в своем составе азота, что также противоречит результатам картирования. Содержание Sn в ней порядка 55%, хлора ~30%, кислорода ~14%. В пленке с добавкой 0,4 мл гидроксида аммония (таблица 1(в)) содержание Sn~39%, что гораздо меньше, чем в образцах (а) и (б). Следует отметить, что и

структуры здесь иной формы, нежели в образце (б). Однако содержание хлора ~48%, что является большим, чем в образце (а) и (б). Содержание кислорода здесь ~12%. Кроме того, показано и содержание азота ~0,5%. Тогда как в предыдущих образцах анализ не показывал его вовсе. По образцу (таблица 1 (г)) элементный анализ показал следующий результат: Sn~63%, Cl~20%, O~17%. Содержание азота не обнаружено. С таким соотношением элементов в пленке формируется 3 типа структур, описанных ранее. Кроме того, структуры гораздо большего размера. И, наконец, при изучении последнего образца (таблица 1 (д)) содержание элементов представлено в следующем процентом соотношении: Sn~42%, Cl~40%, O~16%, N~1,8%. Как и в образце (в), здесь отмечается наличие в составе пленки азота. И структуры также представлены шестигранной формы. Следовательно, можно сделать вывод, что на формирование структур шестигранной формы оказывает влияние наличие азота в составе пленки. Более того, соотношение Sn и Cl составляет примерно одинаковые показатели. То есть можно сказать, что они находятся практически в равных долях. Схематично это можно представить следующим образом (рисунок 4):

Таблица 1 – Элементный анализ полученных образцов

(а)	Элемент	Масс. %	Сигма (масс. %)	Атомный %
	Sn	69.29	0.28	27.92
	N	0.00	7.40	0.00
	Cl	12.03	0.20	16.23
	O	18.68	0.20	55.84
	Всего	100		100
(б)	Элемент	Масса %	Сигма (масс.%)	Атомный %
	Sn	55.08	0.13	20.71
	N	0.00	2.17	0.00
	Cl	30.07	0.10	37.86
	O	14.85	0.07	41.43
	Всего	100		100
(в)	Элемент	Масса %	Сигма (вес%)	Атомный %
	Sn	39.12	1.44	13.30
	N	0.49	1.21	1.42
	Cl	48.43	1.78	55.13
	O	11.95	3.05	30.15
	Всего	100		100
(г)	Элемент	Масса %	Сигма (масс. %)	Атомный %
	Sn	63.03	0.12	24.62
	N	0.00	2.14	0.00
	Cl	19.98	0.09	26.13
	O	16.99	0.07	49.25
	Всего	100		100
(д)	Элемент	Масса %	Сигма (масс. %)	Атомный %
	Sn	41.91	1.77	13.43
	N	1.77	1.37	4.80
	Cl	39.98	1.69	42.91
	O	16.34	3.33	38.86
	Всего	100		100

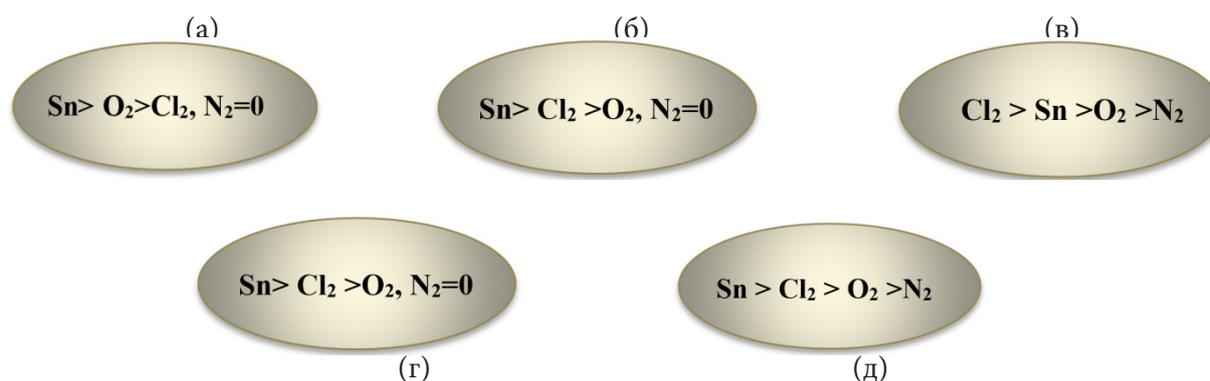


Рисунок 4 – Схема содержания основных элементов в составе полученных образцов

Для более детального анализа структуры получаемых образцов были сняты Раман спектры. Однако анализу подлежали только пленки, имеющие шестигранные структуры (рисунок 5).

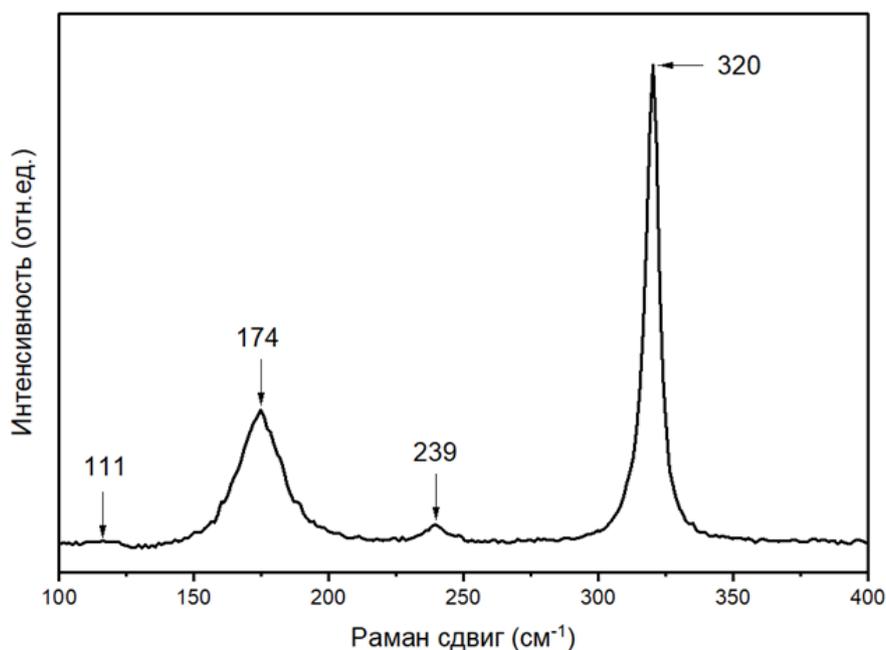


Рисунок 5 – Раман спектр, полученный на структурах шестигранной формы

Раман спектр образца был снят при комнатной температуре с использованием возбуждающей длины волны равной 632,8 нм на установке Jobin-Yvon LabRaman HR800, Horiba. Спектры были сняты в диапазоне от 100 см⁻¹ до 900 см⁻¹. На рисунке 5 представлен Раман спектр, полученный на структурах шестигранной формы. Наблюдаемые пики расположены при ~ 111 см⁻¹, 174 см⁻¹, 239 см⁻¹, 320 см⁻¹. При идентификации полученных колебательных мод был проведен литературный анализ возможных соединений, образующихся при химическом взаимодействии исходных реагентов. У соединения NH₄Cl Раман моды располагается в более высокочастотной стороне спектра от 3000 см⁻¹ и более [22], что не совпадает с областью спектра образца. Теоретически и на практике подтверждено, что у всех оксидных фаз олова и комплексов смешанных гидроксохлоридов олова Раман активные моды располагаются в области от 50 см⁻¹ до более высоких значений волнового числа [23, 24]. Однако для вышеперечислен-

ных фаз множество колебательных мод находится в соответствующей области для нашего образца. В спектре образца наблюдаются четыре пика от 100 см^{-1} до 350 см^{-1} . В области более высоких частот пиков не наблюдается. Наиболее совпадающим по интенсивности пиков и по расположению со спектром нашего образца является соединение $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\text{SnCl}_6$ [25]. Таким образом, на шестигранниках, возможно, образуется промежуточная фаза. Полученные данные совпадают с результатами СЭМ, где на шестигранниках наблюдаются Sn, N₂, Cl.

Для дальнейшего изучения влияния образованных в пленках структур на функциональные свойства синтезированных пленок был проведен спектральный анализ полученных образцов. Полученные результаты представлены на рисунке 6. Для сравнения был также снят спектр стеклянной подложки, отожженной при $100\text{ }^\circ\text{C}$, так как она обладает хорошей прозрачностью (рисунок 6, кривая 1).

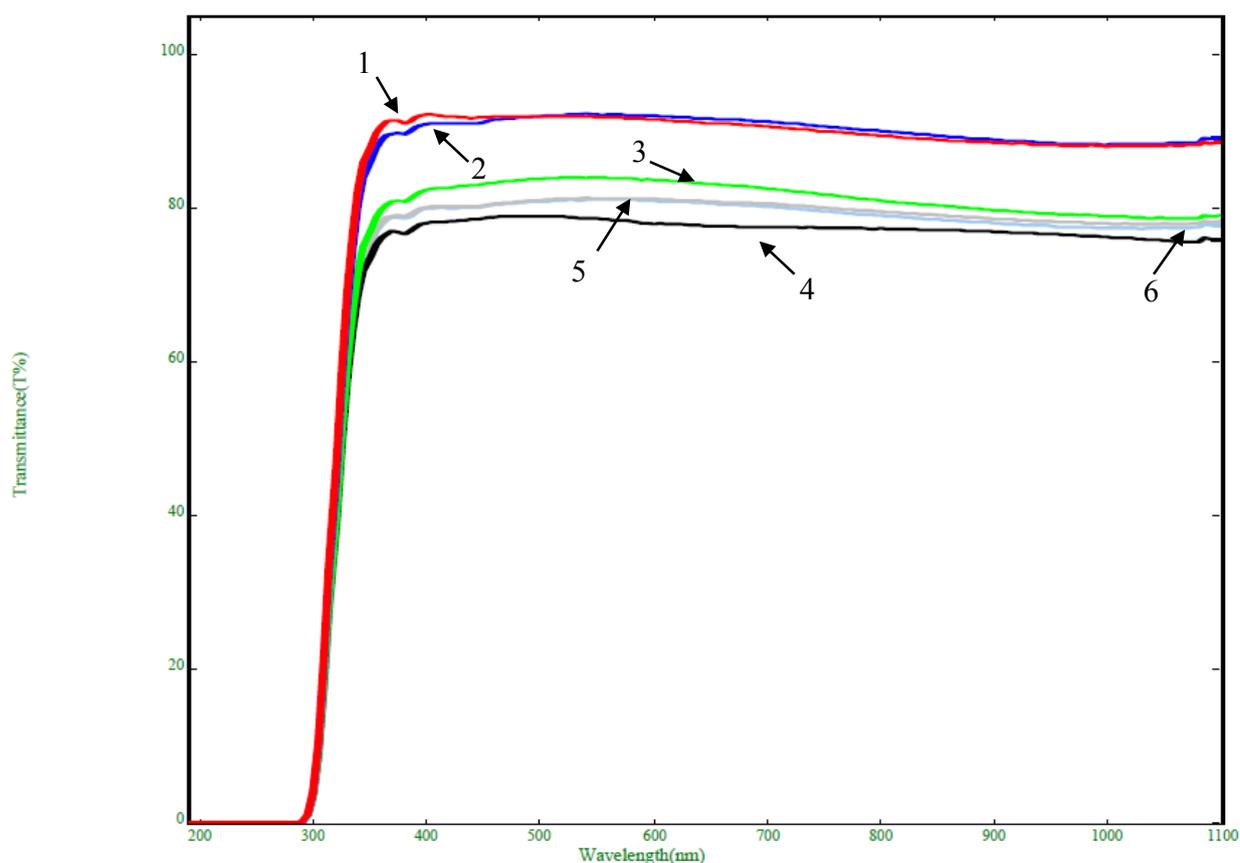


Рисунок 6 – Спектры пропускания образцов (отжиг при $100\text{ }^\circ\text{C}$):

- 1) чистое стекло, отожженное при $100\text{ }^\circ\text{C}$ (красная кривая);
- 2) без добавления NH_4OH (синяя кривая); 3) $+0,2\text{ мл NH}_4\text{OH}$ (зеленая кривая);
- 4) $+0,4\text{ мл NH}_4\text{OH}$ (черная кривая); 5) $+0,8\text{ мл NH}_4\text{OH}$ (серая кривая);
- 6) $+1,6\text{ мл NH}_4\text{OH}$ (голубая кривая)

Как видно из рисунка 6, наибольшей прозрачностью $T\sim 90\%$ обладает пленка без добавления гидроксида аммония (синяя кривая 2). Она практически так же прозрачна, как стеклянная подложка (красная кривая 1). При добавлении $0,2\text{ мл}$ гидроксида аммония (рисунок 6, зеленая кривая 3) прозрачность образца понижается до $T\sim 84\%$. При добавлении $0,4\text{ мл}$ гидроксида аммония в состав исходного пленкообразующего раствора (рисунок 6, черная кривая 4) прозрачность уменьшается до $T\sim 78\%$. Следует отметить, что это наименьшая прозрачность из всех проанализированных образцов. Далее при увеличении добавки гидроксида аммония в исход-

ном растворе до 0,8 мл (рисунок 6, серая кривая 5) прозрачность улучшается в сравнении с предыдущим образцом до $T \sim 81\%$. Данный результат также наблюдается и при добавлении 1,6 мл гидроксида аммония в исходный раствор (рисунок 6, голубая кривая 6). Таким образом, можно сделать вывод, что добавление гидроксида аммония, который является основой роста иерархических структур в синтезируемых пленках, снижает прозрачность образцов, но незначительно.

Заключение

Были синтезированы пленки на основе диоксида олова с иерархическими структурами из лиофильной пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$. Наблюдается значительный рост структур при добавлении гидроксида аммония в состав исходного раствора. Было отмечено, что при соотношении $\text{Sn} > \text{Cl}_2 > \text{O}_2$, $\text{N}_2 = 0$ и $\text{pH} = 1,42$ наблюдается рост структур крестообразной и цветочкоподобной формы разных размеров от нескольких μm до десятка μm . При соотношении $\text{Cl}_2 > \text{Sn} > \text{O}_2 > \text{N}_2$ и $\text{pH} = 1,44$ наблюдаются структуры треугольной и шестиугольной формы, размеры которых порядка нескольких десятков микрометров. На рост структур шестиугольной формы, вероятно, влияет наличие азота в составе пленки, согласно элементному анализу. При соотношении $\text{Sn} > \text{Cl}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$ и pH раствора 1,49 наблюдается рост шестигранных и крестообразных структур, тогда как цветочкоподобные структуры не наблюдаются. При проведении Рамановской спектроскопии полученных образцов анализируемыми оказались только образцы, содержащие шестигранные структуры. Было обнаружено, что этим шестигранным структурам по интенсивности пиков и по расположению со спектром нашего образца соответствует соединение $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\text{SnCl}_6$. Остальные соединения интерпретации не подлежат, поскольку дают сильный шум. Для дальнейшего изучения влияния образованных в пленках структур на функциональные свойства синтезированных пленок был проведен спектральный анализ полученных образцов. Согласно которому можно сделать вывод, что добавление гидроксида аммония, который является основой роста иерархических структур в синтезируемых пленках, снижает прозрачность образцов, но незначительно. Иерархические структуры являются важной составляющей данного эксперимента, поскольку они обладают большой площадью поверхности, а также высокой поверхностной проницаемостью, что положительно влияет на чувствительность к газам различного рода. Данные образцы могут быть использованы в газовых анализаторах, что поможет предотвратить утечку газа на ранних стадиях на различных производствах, в шахтах, лабораториях и прочих организациях, где газ является сопутствующим элементом производства.

Информация о финансировании

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант № AP19178659.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jin Zhihao et.al. Construction of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ composite nanofiltration membranes for efficient selective separation of dyes and salts // Separation and Purification Technology. – 2024. – Vol. 351. – ID.128127. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128127>.
- 2 Kim Tae-Nam et.al. Swelling-resistant graphene oxide membranes reinforced by heteroatomic inorganic dots for electrochemical lithium recovery from aqueous solution // Desalination. – 2024. – Vol. 592. – ID.118089. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118089>.
- 3 Rohan Khizer Muhammad et.al. Polymer and graphitic carbon nitride based nanohybrids for the photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater treatment – A review // Separation and Purification Technology. – 2024. – Vol. 350. – ID.127768. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127768>.

4 Shahbaz Muhammad et.al. Sol-gel derived ternary CrxCuCx-1 compounds: Characterization, structural insights and biological properties // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – Vol. 1318. – ID.139216. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139216>.

5 Sharma Arpana Pal et.al. Synergistic interaction of Neodymium Manganite (NdMnO₃) nanoparticles and Reduced Graphene Oxide (rGO) to enhance the polar β phase crystallization in P(VDF-TrFE) for piezoelectric applications // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 1007. – ID.176349. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176349>.

6 Alshoaibi Adil et.al. Mesoporous and thermally stable phenol red encapsulated Ag-SiO₂ and zincite decorated Ag-SiO₂ opto-chemical Sensor // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 702. – ID.135075. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135075>.

7 Zhou Ruifeng et.al. Carbonaceous structures as electronic bridges to enhance charge migration and radical reactions in composite photocatalysts: An effective way to achieve efficient mineralization of pollutants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 702. – ID.135015. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135015>.

8 Yu Di et.al. Investigation of sodium–manganese oxides with various crystal phases for the efficient catalytic removal of diesel soot particles // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2024. – Vol. 358. – ID.124407. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124407>.

9 Upendranath K. et.al. Sol-gel synthesis of LaFeO₃ perovskite oxide for distinct ridges detection of level II and III latent fingerprints // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – Vol. 170. – ID.113210. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113210>.

10 Alshahrani B. Synthesis and characterization of HfO₂ nanoparticles for dosimetry applications // *Materials Science and Engineering: B*. – 2024. – Vol. 310. – ID.117711. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117711>.

11 Sweta et.al. Influence of Fluorine doping on electron transport characteristics of TiO₂ for Perovskite solar cells: A combined Experimental and DFT analysis // *Hybrid Advances*. – 2024. – Vol. 7. – ID.100284. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100284>.

12 Al-Wasidi Asma S. et.al. Simplified synthesis and identification of novel nanostructures consisting of cobalt borate and cobalt oxide for crystal violet dye removal from aquatic environments // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – No. 1. – ID.21631. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71981-4>.

13 Acharya Vishwas et.al. Solution processed low operating voltage SnO₂ thin film transistor by using Li₂SnO₃/TiO₂ stacked gate dielectric // *Materials Science and Engineering: B*. – 2023. – Vol. 289. – ID.116270. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116270>.

14 Sehrish Gul et.al. Tin oxide thin films prepared by sol-gel for PV applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – Vol. 2. – P. 5793–5798.

15 Linghui Yang et.al. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates of PEMFC by coating SnO₂ film // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2017. – Vol.12. – P. 10946–10957.

16 Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Нарцев В.М, Евтушенко Е.И. Структура тонких пленок диоксида олова, формируемых методом дуального магнетронного распыления // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2015. – №5. – С. 228–231.

17 Filippatos Petros-Panagis et.al. Temperature and Ambient Band Structure Changes in SnO₂ for the Optimization of Hydrogen Response // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – No. 3. – ID.96. <https://doi.org/10.3390/inorganics11030096>.

18 Basyooni Mohamed A. et.al. Structural, optical, electrical and room temperature gas sensing characterizations of spin coated multilayer cobalt-doped tin oxide thin films // *Superlattices and Microstructures*. – 2020. – Vol. 140. – ID.106465. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106465>.

19 Yadav B.C. et.al. Fabrication and characterization of nanostructured indium tin oxide film and its application as humidity and gas sensors // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – No. 5. – P. 4172–4179. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4279-x>.

20 Abebe G. Habte et.al. Effect of solution pH on structural, optical and morphological properties of SnO₂ nanoparticles // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 580. – ID.411832. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411832>.

21 Грачева И.Е., Мошников В.А. Наноматериалы с иерархической структурой пор // Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – 107 с.

22 Heyns A.M. The effect of pressure on the Raman spectrum of NH₄Cl // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1980. – Vol. 41. – No. 7. – P.769–776.

23 Eifert B. et.al. Raman studies of the intermediate tin-oxide phase //Physical Review Materials. – 2017. – Vol. 1. – No. 1. – ID.014602.

24 Shihada A.F. et.al. Crystal Structures and Raman Spectra of cis- $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cis- $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{HL}][\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (L= 3- acetyl 5- benzyl- 1- phenyl- 4, 5- dihydro- 1, 2, 4- triazine- 6- one oxime, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$) //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2004. – Vol. 630. – No. 6. – P. 841–847.

25 Ouasri A. et.al. Synthesis, DTA, IR and raman spectra of pentylenediammonium hexachlorostannate $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\text{SnCl}_6$ //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2001. – Vol. 57. – No.13. – P. 2593–2598.

REFERENCES

1 Jin Zhihao et.al. (2024) Separation and Purification Technology, vol. 351, 128127. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128127>.

2 Kim Tae-Nam et.al. (2024) Desalination, vol. 592, 118089. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118089>.

3 Rohan Khizer Muhammad et.al. (2024) Separation and Purification Technology, vol. 350, p. 127768. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127768>.

4 Shahbaz Muhammad et.al. (2024) Journal of Molecular Structure, vol. 1318, 139216. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139216>.

5 Sharma Arpana Pal et.al. (2024) Journal of Alloys and Compounds, vol. 1007, 176349. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176349>.

6 Alshoaibi Adil et.al. (2024) Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 702, 135075. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135075>.

7 Zhou Ruifeng et.al. (2024) Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 702, 135015. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135015>.

8 Yu Di et.al. (2024) Applied Catalysis B: Environmental, vol. 358, 124407. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124407>.

9 Upendranath K. et.al. (2024) Inorganic Chemistry Communications, vol. 170, 113210. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113210>.

10 Alshahrani B. (2024) Materials Science and Engineering: B, vol. 310, 117711. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117711>.

11 Sweta et.al. (2024) Hybrid Advances, vol. 7, 100284. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100284>.

12 Al-Wasidi Asma S. et.al. (2024) Scientific Reports, vol. 14, no. 1, 21631. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71981-4>

13 Acharya Vishwas et.al. (2023) Materials Science and Engineering: B, vol. 289, 116270. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116270>.

14 Sehrish Gul et.al. (2015) Materials Today: Proceedings, vol. 2, pp. 5793–5798.

15 Linghui Yang et.al. (2017) Int. J. Electrochem. Sci., vol. 12, pp. 10946–10957.

16 Zajcev S.V., Vashhilin V.S., Prohorenkov D.S., Narcev V.M. and Evtushenko E.I. (2015) Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhova, vol. 5, pp. 228–231 [in Russian].

17 Filippatos Petros-Panagis et.al. (2023) Inorganics, vol. 11, no. 3, 96. <https://doi.org/10.3390/inorganics11030096>.

18 Basyooni Mohamed A. et.al. (2020) Superlattices and Microstructures, vol. 140, 106465. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106465>.

19 Yadav B.C. et.al. (2016) Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 27, no. 5, pp. 4172–4179. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4279-x>.

20 Abebe G. Habte et.al. (2020) Physica B: Condensed Matter, vol. 580, 411832. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411832>.

21 Gracheva I.E., Moshnikov V.A. Nanomaterialy s ierarhicheskoy strukturoj por (SPb.: Publishing house of SPbGETU LETI, 2011), p.107. [in Russian].

22 Heyns A.M. (1980) Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 41, no. 7, pp. 769–776.

23 Eifert B. et.al. (2017) Physical Review Materials, vol. 1, no.1, 014602.

24 Shihada A.F. et.al. (2024) Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 630, no. 6, pp. 841–847.

25 Ouasri A. et.al. (2001) Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 57, no. 13, pp. 2593–2598.

¹Шонғалова А.Қ.,

PhD, аға ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,
e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Лебедев И.А.,

физика-математика ғылымдарының докторы, ORCID ID: 0000-0002-7562-9925,
e-mail: lebedev692007@yandex.ru

^{1*}Бондарь Е.А.,

PhD, аға ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,
e-mail: bondar@sci.kz

¹Дмитриева Е.А.,

физика-математика ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер,
ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,
e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

¹Федосимова А.И.,

PhD, қауымдастырылған профессор, ORCID ID: 0000-0001-9607-6074,
e-mail: anastasia@list.ru

¹Ибраимова С.А.,

ФТИ инженері, ORCID ID: 0000-0002-6652-9252,
e-mail: sayara_ibraimova@mail.ru

¹Кемелбекова А.Е.,

PhD, аға ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,
e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

¹Жұмабай Б.,

кіші ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0001-8603-633,
e-mail: b.Zhymabay@sci.ox

¹Нұрбаев Б.М.,

ФТИ инженері, ORCID ID: 0000-0002-3059-6349,
e-mail: bedel.armia.99@gmail.com

¹Исаева Ұ.Б.,

PhD, кіші ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0001-6976-6096,
e-mail: ulyajan_1603@mail.ru

²Кучкаров К.М.,

физ.-мат.ғ.д., ORCID ID: 0000-0002-2238-7205,
e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

¹Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан

²Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Физика-техника институты,
Ташкент қ., Өзбекстан

ҚАЛАЙЫ ДИОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОӨЛШЕМДІ ҚАБЫҚШАЛАРДАҒЫ ИЕРАРХИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМДАРДЫ ЗЕРТТЕУ

Андатпа

Әртүрлі функционалдық сипаттамалары бар материалдарды алудың көптеген физикалық және химиялық әдістерінің ішінде өте қызықты және қарапайым әдістердің бірі – золь-гель технологиясы. Золь-гель технологиясымен синтезделген материалдар жоғары химиялық біртектілікке ие, бұл сөзсіз үлкен плюс. Ал бастапқы қоршаған орта жағдайлары мен ерітінді параметрлерін өзгертудің арқасында алынған бөлшектердің өлшемі мен пішінін, сондай-ақ синтезделген өнімдердің кеуекті құрылымын бақылауға болады. Қазіргі уақытта қалайы диоксиді негізіндегі иерархиялық құрылымдарды зерттеуге көп көңіл бөлінеді. Олар үлкен бетінің ауданымен, тұрақты физикалық және химиялық қасиеттерімен, өндірістің төмен құнымен, әдістің экологиялық тазалығымен, сонымен қатар жоғары беттік өткізгіштігімен және төмен тығыздығымен ерекшеленеді. Бұл мақалада қалайы диоксиді негізіндегі жұқа қабықшалардағы иерархиялық құрылымдардың синтезінің нәтижелері сипатталған. Бастапқы ерітінді $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ лиофильді қабық түзетін жүйе. Иерархиялық құрылымдардың түзілуінің аммоний гидроксиді қоспасының

көлеміне тікелей тәуелділігі анықталды. Бұл бастапқы прекурсорлардың қатынасын өзгерту кезінде синтезделген құрылымдардың пішіні мен өлшемін басқаруға көмектеседі. Нәтижесінде алынған үлгілердің соңғы физика-химиялық сипаттамаларына оларды мөлдір өткізгіш жабындар, әртүрлі газдарға арналған сенсорлар (соның ішінде улы), күн батареяларында және т.б. ретінде пайдалану үшін әсер етуге мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: қалайы диоксиді, золь-гель әдісі, иерархиялық құрылымдар, наноөлшемді қабықшалар, оптикалық қасиеттер, газ датчиктері.

¹Shongalova A.K.,

PhD, senior researcher, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,
e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Lebedev I.A.,

Dr. Phys.-Math.Sc., ORCID ID: 0000-0002-7562-9925,
e-mail: lebedev692007@yandex.ru

^{1*}Bondar E.A.,

senior researcher, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,
*e-mail: bondar@sci.kz

¹Dmitriyeva E.A.,

Candidate of Phys.-Math. Sc., leading researcher, ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,
e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

¹Fedosimova A.I.,

PhD, Associate Professor, ORCID ID: 0000-0001-9607-6074,
e-mail: ananastasia@list.ru

¹Ibraimova S.A.,

IPT engineer, ORCID ID: 0000-0002-6652-9252,
e-mail: sayara_ibraimova@mail.ru

¹Kemelbekova A.E.,

PhD, senior researcher, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,
e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

¹Zhumabay B.,

junior research assistant, ORCID ID: 0000-0001-8603-633,
e-mail: b.Zhymabay@sci.ox

¹Nurbayev B.M.,

IPT engineer, ORCID ID: 0000-0002-3059-6349,
e-mail: bedel.armia.99@gmail.com

¹Issayeva U.B.,

junior research assistant, ORCID ID: 0000-0001-6976-6096,
e-mail: ulyajan_1603@mail.ru

²Kuchkarov K.M.,

Dr.Phys.-Math.Sc., ORCID ID:0000-0002-2238-7205,
e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

¹Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Physicotechnical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

STUDY OF HIERARCHICAL STRUCTURES IN TIN DIOXIDE BASED NANOSIZED FILMS

Abstract

Among a large number of physical and chemical methods for obtaining materials with various functional characteristics, one of the very interesting and simple methods is sol-gel technology. Materials synthesized using

sol-gel technology have high chemical homogeneity, which is definitely a big plus. And by changing the initial environmental conditions and solution parameters, it is possible to control the size and shape of the particles obtained, as well as the pore structure of the synthesized products. At present, much attention is paid to the study of hierarchical structures based on tin dioxide. Since they are distinguished by a large surface area, stable physicochemical properties, low cost of production, environmental friendliness of the method, as well as high surface permeability and low density. This article describes the results of the synthesis of hierarchical structures in thin films based on tin dioxide. The initial solution is a lyophilic film-forming system $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$. A direct dependence of the formation of hierarchical structures on the volume of ammonium hydroxide additive was found. This helps to control the shape and size of the synthesized structures when changing the ratio of the initial precursors. And as a consequence, it allows influencing the final physical and chemical characteristics of the obtained samples for their further use as transparent conductive coatings, sensors for various gases (including toxic ones), in solar panels, etc.

Key words: tin dioxide, sol-gel method, hierarchical structures, nanoscale films, optical properties, gas sensors.

Дата поступления статьи в редакцию: 04.10.2024