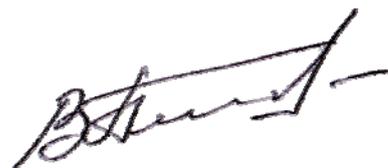


На правах рукописи



Попов Виктор Сергеевич

**СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ
ХЕМОСЕНСОРИКИ ИЗ НОВЫХ ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель:

Член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор
Севастьянов Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Панасюк Георгий Павлович
заведующий лабораторией дисперсных
материалов, ИОНХ РАН

доктор технических наук
Васильев Алексей Андреевич
ведущий научный сотрудник
Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

Ведущая организация:

Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева

Защита диссертации состоится «17» октября 2012 года в 13 часов на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д.002.021.01 при ИОНХ РАН по адресу:
Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
Москва, Ленинский просп. 31. Автореферат см. на сайте <http://www.igic.ras.ru>

Автореферат разослан «17» сентября 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.021.01
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Диоксид олова широко известен в качестве чувствительного материала для газовых сенсоров. В промышленных сенсорах для увеличения чувствительности используют допирование диоксида олова благородными металлами, такими как Pt, Pd, Rh. Несмотря на повышение чувствительности и снижение рабочей температуры сенсора, данный подход значительно усложняет технологию и наряду с побочными процессами, такими как увеличение скорости агломерации и роста частиц, приводит к увеличению стоимости производства. В ряде работ, ставших уже классическими, отмечено, что повышение чувствительности чистого диоксида олова возможно достичь путем снижения размера частиц и оптимизации геометрии контакта между частицами. В последнее время появились работы, указывающие на различие в сенсорных свойствах материалов, отличающихся только формой частиц. В особенности отмечено повышение чувствительности для частиц продолговатой формы (нановискеры, иглы и т.п.).

Среди методов получения наноструктурированных покрытий SnO₂ химическое парофазное осаждение (CVD-метод) обладает рядом преимуществ. Основными из них являются: удобство управления параметрами получаемых пленок, возможность нанесения покрытий на подложки со сложной топографией, высокая чистота синтезируемого покрытия и возможность получения материала с высокой удельной поверхностью, что имеет большое значение в хемосенсорике.

Метод химического парофазного осаждения реализован в более чем десятке методик, отличающихся способом перевода прекурсора в газовую фазу, способом подвода энергии к подложке, давлением внутри реактора, поэтому сложилась специфическая номенклатура прекурсоров включающая гидрид олова(IV), тетрахлорид олова, его алкилпроизводные и ацетопроизводные с различной степенью замещения хлора. Использование в качестве прекурсоров жидких соединений с высокой гидролитической активностью значительно усложняет конструкцию и повышает стоимость промышленных CVD-установок. Установки, позволяющие работать с более стабильными прекурсорами, не требующими изолированной атмосферы и работающие при атмосферном давлении (APCVD), отличаются простотой аппаратного исполнения и относительно не высокой стоимостью. Ограничивает возможности данного подхода сравнительно небольшая номенклатура доступных и стабильных на воздухе летучих оловосодержащих прекурсоров.

Низкие температуры синтеза одно из необходимых условий получения наноструктурированных материалов, поэтому координационные соединения олова, переходящие в газовую фазу без термодеструкции при сравнительно низких температурах (до 250 °С) и при этом имеющие температуру разложения, гораздо меньшую по сравнению с температурой плавления целевого материала (до 450-600°С), перспективны для синтеза оксида олова через газофазные процессы. В литературе представлены данные о влиянии природы прекурсора на строение и свойства покрытий диоксида олова, свидетельствующие о различиях в морфологии и свойствах покрытий, полученных в идентичных условиях с использованием разных стартовых реагентов.

Таким образом, расширение номенклатуры летучих прекурсоров диоксида олова стабильных на воздухе, способных переходить в газовую фазу при атмосферном давлении при температурах менее 250°С и имеющих невысокие температуры деструкции, является важной и актуальной задачей.

Цели работы.

- 1) синтез летучих координационных соединений олова, способных переходить в газовую фазу при атмосферном давлении и температурах менее 250°С, имеющих невысокие температуры деструкции, обладающих низкой чувствительностью к влаге в качестве прекурсоров диоксида олова и исследование их некоторых термохимических свойств;
- 2) получение через газовую фазу и исследование нанокристаллических покрытий на основе диоксида олова, в том числе изучение электрофизических свойств полученных материалов в контролируемой атмосфере.

Объекты исследования.

Объектами исследования в данной работе являются летучие координационные соединения олова, а также полученные газофазными методами наноструктурированные покрытия диоксида олова на подложках из полированного кремния и сенсорных подложках из оксида алюминия.

Научная новизна:

Впервые синтезировано и определено строение в твердой фазе соединений $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Разработаны новые методики синтеза соединений $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$ в сильноокислотных водных средах. Соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, порошковой рентгенографии, методами термического анализа (ТГА/ДСК/ДТА), для них установлены условия препаративной сублимации, что позволило предложить их в качестве новых летучих, стабильных прекурсоров диоксида

олова, способных переходить в газовую фазу при атмосферном давлении при температурах менее 250°C. Соединения $[\text{Sn}(\text{18K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{18K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{15K5}$ впервые изучены методом масс-спектрометрии с системой прямого ввода образца. Установлено, что все соединения переходят в газовую фазу в молекулярных формах, содержащих тетрахлорид олова и краун-эфир. Для соединения $[\text{Sn}(\text{18K6})\text{Cl}_4]$ на основе экспериментальных данных установлена энтальпия парообразования.

Соединения $[\text{Sn}(\text{18K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{18K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{15K5}$ предложены в качестве новых прекурсоров для газофазных методов синтеза диоксида олова. При этом приоритет на использование краун-содержащих соединений в качестве летучих прекурсоров диоксида олова через газофазные процессы закреплен патентом РФ.

Соединения впервые апробированы методами APCVD с горячей и холодной стенкой, а так же методом AACVD (CVD с участием аэрозоля) для получения наноструктурированных покрытий диоксида олова на подложках из полированного кремния и подложках сенсорных элементов (тонкие пластины из оксида алюминия с нанесенными платиновыми контактами с лицевой стороны и платиновым нагревателем на обороте).

Показано, что в результате деструкции прекурсоров на подложках образуются кристаллические покрытия диоксида олова (касситерит) уже при 550° С как в аргоне, так и в воздухе. Установлено, что тип используемого прекурсора оказывает влияние на морфологию получаемых покрытий при проведении процесса осаждения в идентичных условиях.

Достоверность.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа и статистической обработки полученных данных, воспроизводимостью экспериментов, выполненных в одних и тех же условиях, а также отсутствием противоречий с результатами, представленными другими авторами.

Практическая значимость.

В результате работы предложен ряд новых летучих соединений-прекурсоров расширяющий возможности метода CVD, по формированию наноструктурированных покрытий диоксида олова заданной дисперсности и морфологии при умеренных температурах. Разработаны методики синтеза четырех соединений олова.

Разработаны методики синтеза покрытий диоксида олова на подложках из полированного кремния и подложках сенсорных элементов из оксида алюминия методом CVD в различных аппаратных исполнениях.

Полученные в результате работы материалы могут быть использованы для создания проводящих прозрачных покрытий, устойчивых в окислительных средах вплоть до 900 °С. Результаты работы могут быть использованы для создания полупроводниковых газовых сенсоров, имеющих в качестве чувствительных элементов наноструктурированные слои диоксида олова заданной дисперсности и морфологии.

Созданная установка CVD и разработанные методики синтеза наноструктурированных материалов через газовую фазу реализованы и успешно применяются в лабораторном практикуме по курсу «Газофазные методы синтеза нанокристаллических веществ и материалов» для студентов специальности «Наноматериалы» в рамках НОЦ по неорганической химии ИОНХ РАН (совместно с РХТУ им. Д.И.Менделеева).

В результате проведенных исследований разработан новый способ получения пленочных покрытий оксида олова на подложках (Патент РФ № 2397572 от 20.08.2010).

Основные положения, выносимые на защиту:

Синтез и результаты исследования координационных соединений олова методами колебательной спектроскопии, порошкового рентгенофазового анализа, ТГА/ДСК/ДТА. Кристаллическое строение $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты исследования соединений $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$ в газовой фазе методом масс-спектрометрии.

Методики получения наноструктурированных покрытий диоксида олова через газовую фазу.

Результаты исследования морфологии и состава наноструктурированных покрытий диоксида олова полученных на различных подложках методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского фазового анализа (РФА).

Результаты исследования электрофизических характеристик синтезированных чувствительных слоев диоксида олова на подложках сенсорных элементов при различных температурах в контролируемой атмосфере.

Личный вклад автора. Автором были разработаны методики получения и синтезированы летучие координационные соединения олова в водных средах. Сконструирована установка для получения методом APCVD тонких пленок в двух вариантах: резистивной и индукционной печью деструкции. Методом APCVD получены

пленки диоксида олова на различных подложках. Автор от ИОНХ РАН принял активное участие в модернизации исследовательского комплекса сканирующий зондовый микроскоп - пьезокварцевые микровесы (СЗМ-ПКМ), совместно с Шелаевым А.В. (NT-MDT, Зеленоград). В том числе, автором сконструирована прецизионная система приготовления и подачи газовых смесей с цифровым управлением, предназначенная как для работы с CVD-установками, так и в составе комплекса СЗМ-ПКМ. Автором самостоятельно проведены экспериментальные исследования термического поведения соединений, исследована морфология образцов покрытий методом атомно-силовой микроскопии, а так же проведены исследования электрофизических свойств материалов на установке СЗМ-ПКМ. Автором самостоятельно интерпретированы и обобщены результаты ИК-спектроскопии, РФА и элементного анализа соединений; сканирующей электронной микроскопии, элементного масс-спектрального анализа покрытий, а также подготовлены материалы к публикации.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проекты 8ПЗ и 9ПЗ), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-3321.2010.3), грантов РФФИ (№ 10-03-01036 и 12-03-31639), а также индивидуального гранта автора по программе У.М.Н.И.К.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на III Международном форуме по нанотехнологиям «Роснанотех-2010» (Москва, 2010), на VI Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2010» (Москва, 2010, работа отмечена дипломом за лучший устный доклад), на I и II Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2010-2011; в 2011 г. работа отмечена дипломом за лучший устный доклад), IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2011» (Москва, 2011, работа отмечена дипломом за лучший стендовый доклад), I и II Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2011-2012), XV Международной конференции по сенсорам и технологиям измерения «SENSOR 2011» (Германия, 2011), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011) и XIV Международном совещании по химическим сенсорам «IMCS 2012» (Германия, 2012).

Синтезированные автором образцы были представлены на стенде Совета по высокочистым веществам РАН на Выставке «Инновационные Материалы и Технологии»

(Москва, 2011) и стенде ИОНХ РАН на 16-й Международной выставке химической промышленности и науки «Химия 2011» (Москва, 2011).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, патент РФ на изобретение, 3 статьи в сборниках докладов Международных конференций, 3 статьи в сборниках трудов Всероссийских школ-семинаров и 3 тезисов докладов Всероссийских конференций.

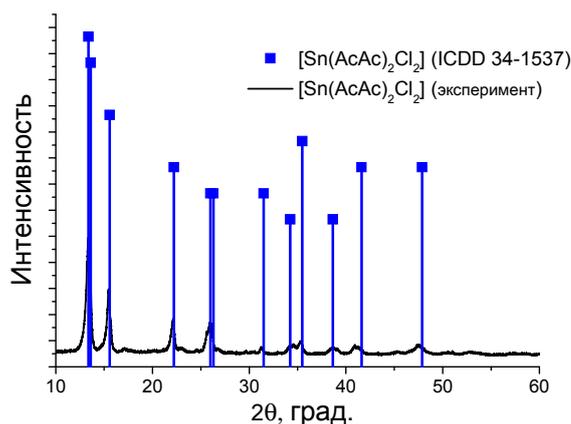
Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 137 страницах, содержит 55 рисунков, 14 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор, заключения, списка использованных источников (130 наименований) и 3 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность работы, выбор объектов и целей исследования.

Первая глава посвящена обзору литературных источников по теме исследования. Рассмотрены изученные к настоящему времени химические свойства оксидов олова. Обсуждаются физико-химические свойства диоксида олова в контексте его основных применений в качестве материала полупроводниковых газовых сенсоров и материала прозрачных проводников. Проанализированы методы синтеза диоксида олова для химической сенсорики. Подробно рассмотрено применение методов химического парофазного осаждения и требования к прекурсорам в рамках синтеза полупроводниковых наноструктурированных хемосенсорных материалов. Проанализированы достоинства и недостатки существующей номенклатуры соединений прекурсоров диоксида олова и пути её расширения применительно к газофазным методам синтеза.

Во **второй главе** проведено обоснование выбора перспективных соединений-прекурсоров диоксида олова и методик их синтеза. В экспериментальной части главы приведены методики синтеза соединений. Синтез соединений проводили в водно-эфирных сильнокислотных средах ($\text{pH} < 1$), после последовательного введения реагентов на поверхности раздела фаз образовывался целевой продукт, который отделяли фильтрацией и высушивали. Летучие прекурсоры диоксида олова выделяли сублимацией при пониженном давлении.



исследования свойств синтезированных соединений, а также промежуточных продуктов проводилась комплексом физико-химических методов: Колебательная спектроскопия выполнена на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛИОМ® ФТ-08» (Люмэкс, Россия): спектральный диапазоном 400-4000 см^{-1} , с разрешением 0,5-1 см^{-1} , стекла КВг. Элементный анализ выполнялся на модернизированном CHN-анализаторе EA1108 (Carlo Erba Instruments, Италия). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен на приборе ДРОН-2 (камера Huber, детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) (ЛОМО, Россия). Экспериментальный материал для рентгеноструктурного анализа (РСА) получен на дифрактометре Bruker SMARTAPEXII ($\lambda\text{MoK}_{\alpha}$, графитовый монохроматор). Исследование термического поведения соединений проведено на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США) в потоках аргона (ТУ 6-21-12-94) и нулевого воздуха (ТУ 6-21-5-82) в алюминиевых тиглях (Du Pont Instruments) при скоростях нагрева 5, 10 и 20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Во второй части главы проводится обсуждение результатов. По данным колебательной спектроскопии для соединения $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$ в области 1600-1500 см^{-1} наблюдается интенсивное поглощение, которое соответствует сдвигу $\nu(\text{CO})$ в ацетилацетоне 1620 см^{-1} в область меньших волновых чисел (1541 см^{-1}) свидетельствующее о бидентатной координации ацетилацетонатных групп.

Результаты ИК-спектроскопии соединений $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$ свидетельствуют о координации краун-эфира. При сравнении колебательных спектров исходных молекул 18K6 и 15K5 и синтезированных комплексов в области 1450-800 см^{-1} произошли существенные изменения, как в количестве, так и во взаимной интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об изменении конформации 18-краун-6 и 15-краун-5 в процессе координации.

Рефлексы на рентгенограмме порошков $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$ соответствуют карточке ICDD 34-1537 (Рис. 1).

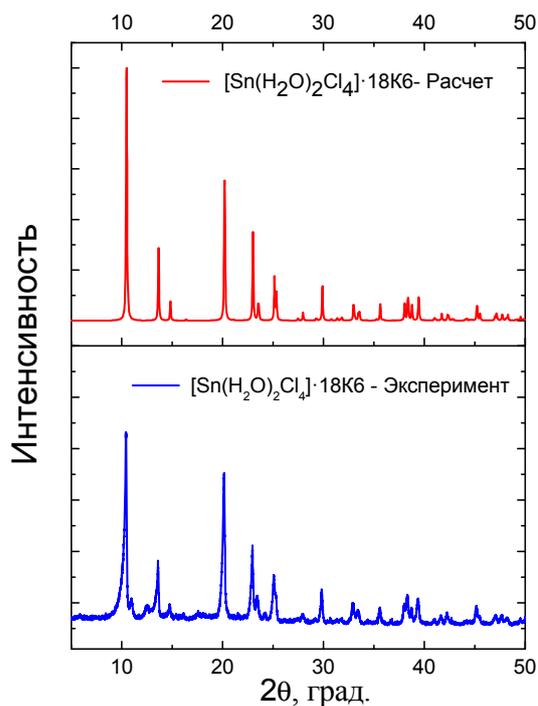


Рис. 4. Рентгенограммы соединения $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, экспериментальная для сублимата и рассчитанная на основе рентгеноструктурных данных

В результате сравнения экспериментальных и расчетных дифрактограмм выявлены совпадения в положении и относительной интенсивности рефлексов для соединений $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$. Для соединения, полученного в синтезе с ацетилацетоном, совпадений не выявлено.

Строение данного соединения в твердой фазе установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 3). Кристалл $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ построен из линейных цепочек, в которых комплексные октаэдрические молекулы $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, чередуются с молекулами 18К6. Длины связей Sn-Cl и Sn-O в кристалле составляют 2.376 и 2.142 Å, соответственно. Угол связи Cl-Sn-O составляет $90,53^\circ$.

Молекулы воды занимают транс-положение и за счет сильных водородных связей осуществляют связь краун-эфира с координационной сферой $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$. Положение и интенсивность рефлексов на рентгенограмме продукта после повторной (рис. 4) сублимации совпадает с соответствующими на рентгенограмме рассчитанной по рентгеноструктурным данным.

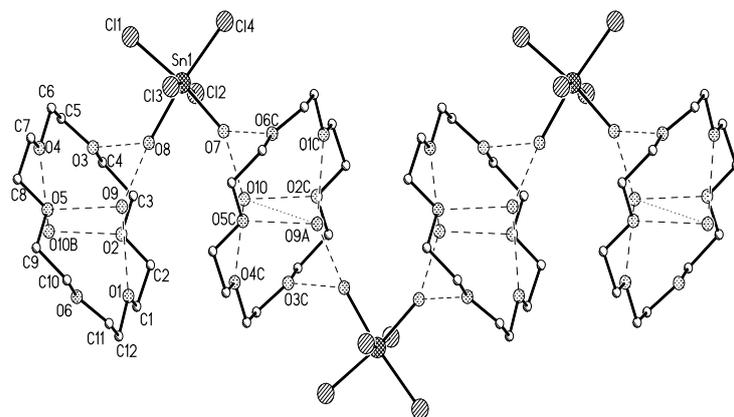


Рис. 5. Строение $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в твердой фазе по данным PCA

Методом PCA изучены кристаллы и нелетучего продукта реакции с ацетилацетоном (Рис. 5). Кристалл в этом случае включает как и в первом случае комплексное соединения $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, 18-краун-6, но при этом содержит и кристаллизационную воду. Связи

Sn-Cl не равноценны и меняются в диапазоне 2.363 - 2.391 Å, (средн. 2.375 Å, близко к длине связи Sn-Cl в летучем комплексе). Связи Sn-O так же неравноценны, и в обоих случаях меньше Sn-O в летучем комплексе 2.095 и 2,132 Å.

Поскольку в данном случае молекулы воды связанные с атомом олова занимают cis положение, формируются зигзагообразные цепочки, направленные вдоль оси *a* кристалла. Кристаллизационные молекулы воды участвуют в водородных связях как с молекулами краун-эфира так и внутрисферными молекулами воды, стабилизируя комплекс в зигзагообразном состоянии. Кристаллографическая информация депонирована в Кембриджский банк структурных данных: CCDC №759020 -[Sn(H₂O)₂Cl₄]·18K6, №759019 -[Sn(H₂O)₂Cl₄]·18K6 ·2H₂O.

При сопоставлении температурных интервалов плавления и термодеструкции (табл. 1), определенных по данным синхронного ДТА/ТГА/ДСК анализа, установлено, что соединения [Sn(AcAc)₂Cl₂] и [Sn(H₂O)₂Cl₄]·15K5 характеризуются большими температурами плавления и начала разложения, чем соединения [Sn(H₂O)₂Cl₄]·18K6 и [Sn(18K6)Cl₄]. Выявлено, что значения этих температур для соединения с 15K5 превышают соответствующие значения для близкого по строению соединения с 18K6 на 80-90 градусов. При этом температуры сублимации всех синтезированных соединений при давлении 10 Па отличаются незначительно.

Таблица 1. Термохимические свойства соединений

Соединение	T _{пл} , °С	T _{начала разл.} , °С
[Sn(AcAc) ₂ Cl ₂]	200±5	270±5
[Sn(H ₂ O) ₂ Cl ₄]·18K6	132±5	190±5
[Sn(18K6)Cl ₄]	130±5	162±5
[Sn(H ₂ O) ₂ Cl ₄]·15K5	212±5	287 ±5

За время проведения экспериментов все синтезированные соединения не обнаружили чувствительности к влаге (не изменяли массу при длительном экспонировании при атмосферной влажности, после чего сублимировали без остатка).

Соединения [Sn(H₂O)₂Cl₄]·18K6, [Sn(18K6)Cl₄] и [Sn(H₂O)₂Cl₄]·15K5 изучены методом масс-спектрометрии с системой прямого ввода образца. Из масс-спектра [Sn(18K6)Cl₄] следует, что максимальная интенсивность ионных токов приходится на область температур 100-120 °С.

Зависимости величин полного ионного тока и ионных токов отдельных пиков от температуры (Рис.6) изменяются симбатно. Это позволяет предположить, что, рассмотренные ионы, получены ионизацией одной молекулярной формы [Sn(18K6)Cl₄]. Энтальпия парообразования установленная на основе экспериментальных данных

составила $\Delta_s H_{298}^{\circ} \geq 76,5 \pm 13,0$ кДж/моль (по расчетным данным по методу аддитивных схем $\Delta_s H_{298}^{\circ} \text{ расч} = 78,9 \pm 7,7$ кДж/моль).

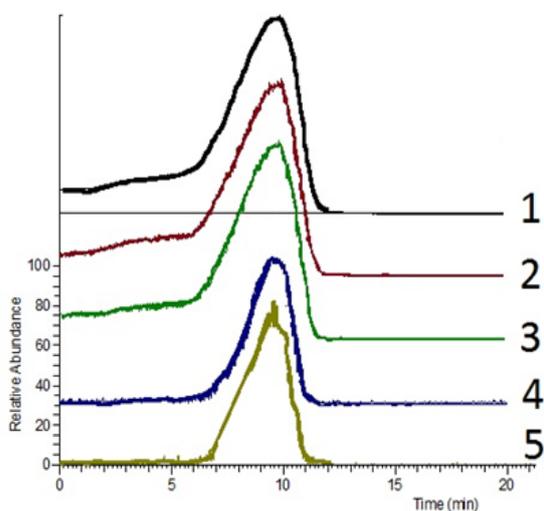


Рис.6. Зависимость величин полного ионного тока и ионных токов отдельных пиков от температуры $[\text{Sn}(18\text{K}6)\text{Cl}_4]$. 1 - полный ионный ток; 2 - $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}]^+$; 3 - $[\text{SnCl}_3]^+$; 4 - $[\text{SnCl}_3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})]^+$; 5 - $[\text{SnCl}(18\text{K}6)]^+$

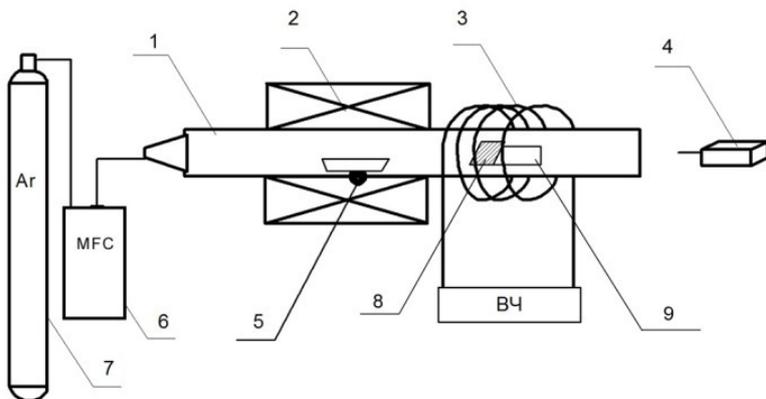


Рис. 7. Схема установки для осаждения покрытий методом APCVD с индукционной печью деструкции. 1 - кварцевый реактор, 2 – резистивная печь (печь испарения), 3 – индукционная печь (печь деструкции), 4 – пирометр, 5 – термопара, 6 – цифровой регулятор подачи газа с выходом на ПК, 7 – баллон с газом-носителем, 8 – подложка, 9 – графитовый держатель-нагреватель

описанных во второй главе. Данная глава включает описание двух CVD установок для осаждения при атмосферном давлении (APCVD) и установки для химического парофазного осаждения с аэрозольным помощником (AACVD), использованных в работе.

Для $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K}6$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K}5$, так же присутствуют характерные масс-спектры краун-эфира и тетрахлорида олова, но при этом наблюдаются ещё и мало интенсивные пики $[\text{SnCl}(18\text{K}6)\text{H}_2\text{O}]^+$ и $[\text{SnCl}(15\text{K}5)\text{H}_2\text{O}]^+$, соответственно. При этом их ионные токи также имеют симбатный характер.

Таким образом, синтезированы четыре летучие соединения олова, стабильные на воздухе, переходящие в газовую фазу при температурах менее 250°C и имеющие низкие температуры деструкции. Все синтезированные соединения представляют

интерес для использования в качестве прекурсоров диоксида олова в методе APCVD.

Третья глава посвящена получению нанокристаллических покрытий диоксида олова методами химического парофазного осаждения в различных аппаратных оформлениях с использованием в качестве прекурсоров соединений,

Методом APCVD с холодной стенкой получали покрытия диоксида олова на подложках на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 7.

Таблица 2. Условия APCVD экспериментов

Соединение	Температура в печи-испарителе, °С	Температура осаждения покрытия, °С
$[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$	210-215	510-530
$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$	160-165	
$[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$	125-130	
$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$	210-215	

Технологические параметры процесса (табл. 2) – температура в зоне парообразования и зоне деструкции - выбирались на основе сведений, полученных из термического анализа. Скорость потока газа-носителя (50 мл/мин) выбрана эмпирическим методом в ходе пробных CVD экспериментов. В качестве подложек выбраны пластины из полированного кремния размером в среднем 4x10x0,3 мм.

Процесс осаждения проводился следующим образом: пары летучего прекурсора переносились потоком газа-носителя из зоны испарения в зону деструкции, где на разогретой до заданной температуры подложке осаждалось целевое покрытие. Время

осаждения составило 10 мин.

Полученные в результате проведенных экспериментов покрытия были охарактеризованы методами РФА, СЭМ и АСМ.

Синтез диоксида олова методом APCVD с горячей стенкой проводили на установке (рис. 8). Подложку располагали горизонтально. Условия и методика проведения аналогичны приведенным выше для реактора с холодной стенкой.

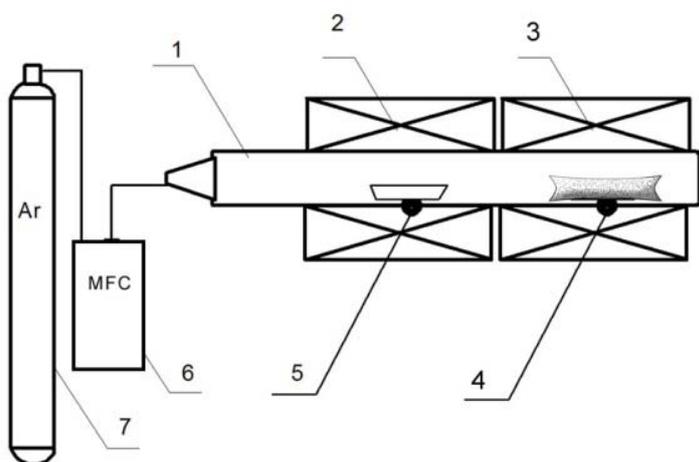


Рис. 8. Схема установки для осаждения покрытий методом APCVD с горячей стенкой. 1 - кварцевый реактор, 2 – резистивная печь 1 (печь испарения), 3 – резистивная печь 2 (печь деструкции), 4,5 – термопара, 6 – цифровая система подачи газов, 7 – баллон с газом-носителем

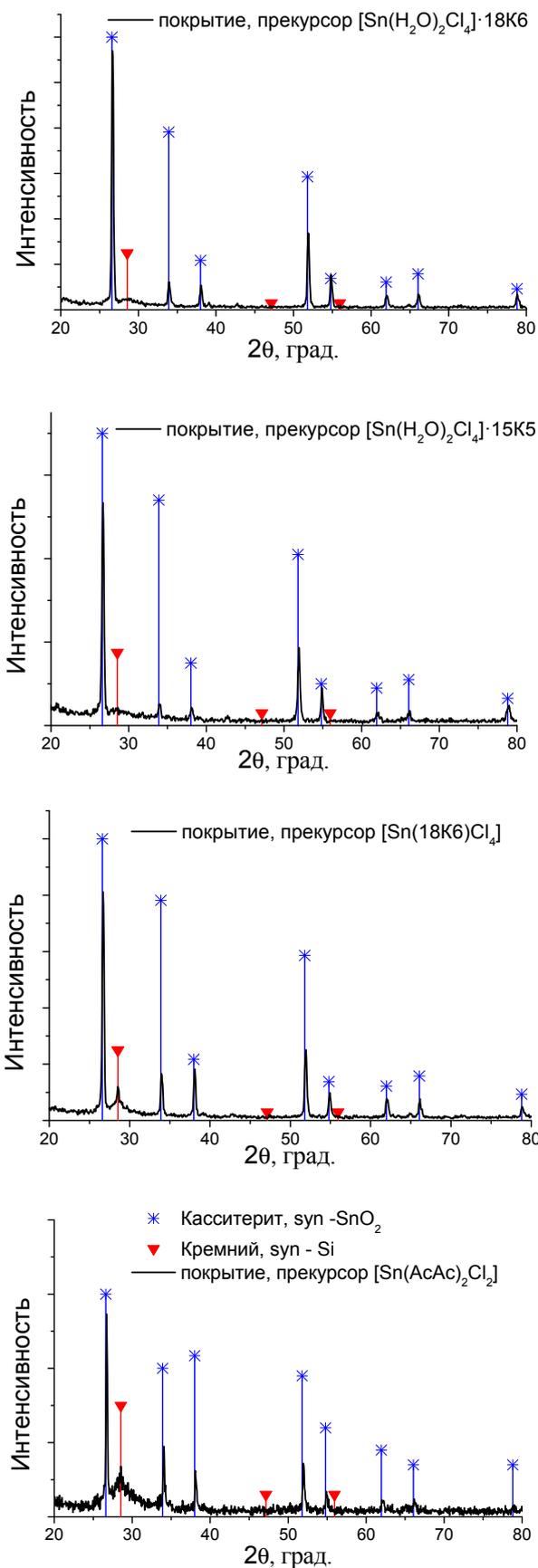


Рис. 9. Рентгенограммы покрытий диоксида олова на кремниевых подложках, полученные методом APCVD с холодной стенкой

сформировано покрытие диоксида

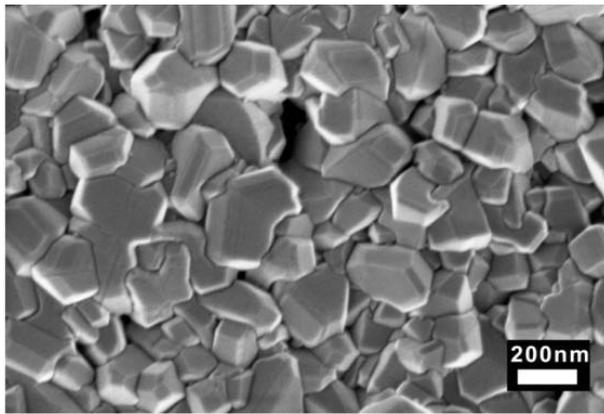
Синтез диоксида олова методом AACVD проводили на CVD-реакторе, состоящем из двух цилиндрических деталей из нержавеющей стали размером 90x20 мм и двух электрических нагревательных элементов патронного типа (удельная мощность 23,45 Вт/см³), снабженных Pt-Rh - термодарами.

Синтезированные комплексы растворялись в 30 мл смеси метанол-толуол (50/50), при этом концентрация комплексов составляла $0,67 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Приготовленный раствор помещался в пьезоэлектрический ультразвуковой распылитель, где генерировался аэрозоль, который затем переносился потоком азота (0,5 л/мин) к нагретой подложке. Время нанесения составляло 40-70 мин.

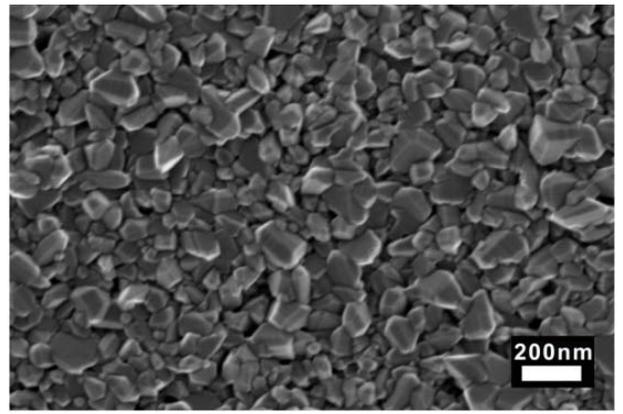
SnO_2 осаждался на кремниевые пластины и на стандартные подложки сенсорных элементов из оксида алюминия. Осаждение осуществляли при 250, 400 и 550 °C как для $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, так и для $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$.

Полученные после осаждения слои на кремнии и подложках из оксида алюминия отжигались при 400°C в течение 2 ч.

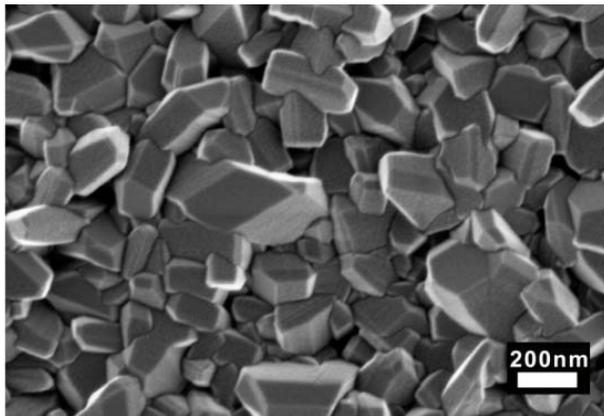
Для покрытий, полученных методом APCVD с холодной стенкой, количество и расположение рефлексов на рентгенограммах подложек после CVD эксперимента (Рис. 9) указывает на то, что на поверхности подложек во всех случаях



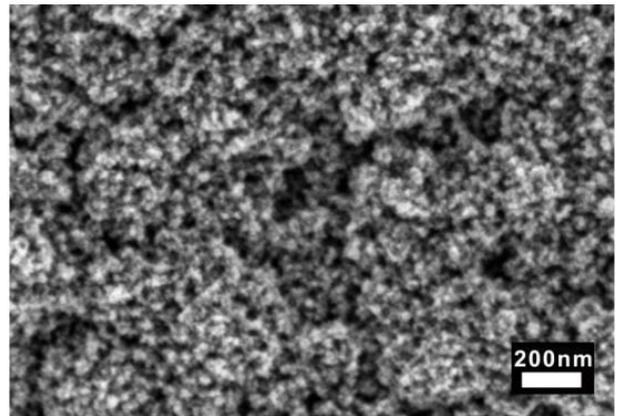
а



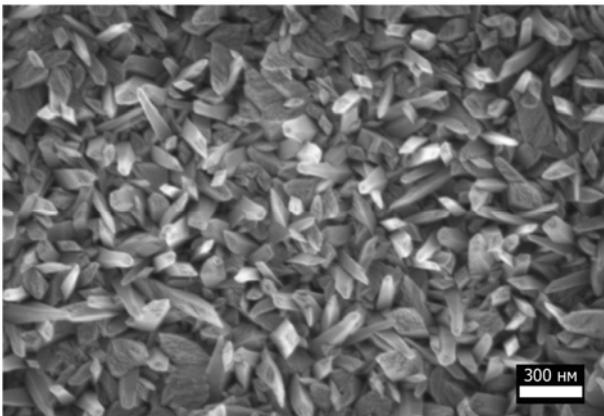
б



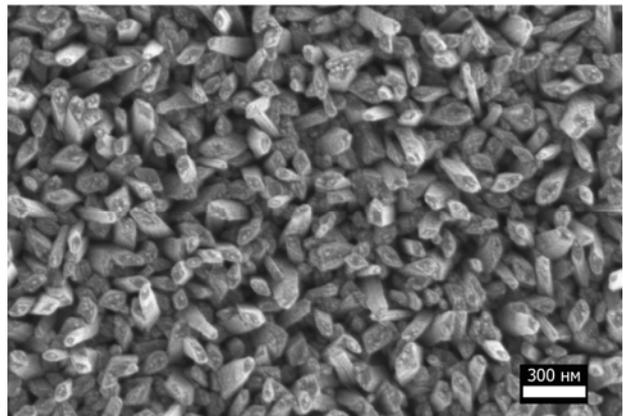
в



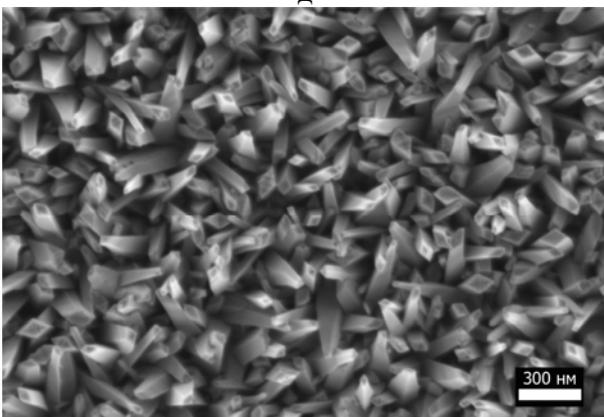
г



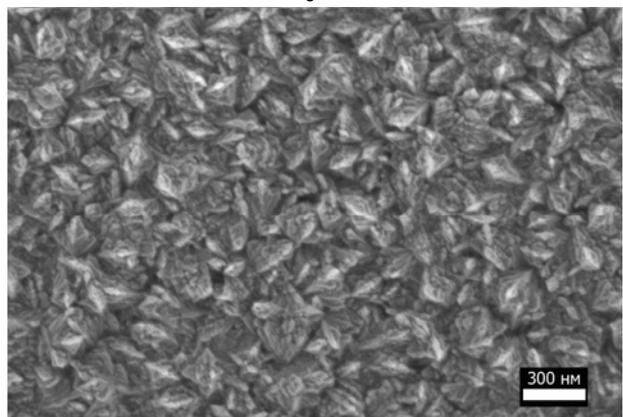
д



е



ж



з

Рис. 10. Изображения СЭМ покрытий полученных методами APCVD с холодной стенкой (а-г) и APCVD с горячей стенкой (д-з) из прекурсоров: а, д - $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, б, е - $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$, в, ж - $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, г, з - $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$

олова, соответствующее карточке ICDD 14-1445 (syn, касситерит). Рефлексы монокристаллического кремния имеют значительно меньшую интенсивность, чем рефлексы диоксида олова или отсутствуют, что может свидетельствовать о полном и равномерном покрытии подложек диоксидом олова.

Методом APCVD с холодной стенкой во всех случаях на поверхности подложек сформировались сплошные поликристаллические покрытия. Как видно (Рис. 10а-г), все покрытия образованы частицами, отличающимися по морфологии, размеру и плотности расположения в зависимости от используемого прекурсора. Покрытия, полученные из координационных соединений, имеющих в составе 18К6, имеют лишь незначительные отличия по габитусу частиц. Покрытия, полученные при термоллизе двух других соединений, обладают меньшей дисперсностью; при этом покрытие, полученное при деструкции $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$, представляет собой неплотно упакованные агрегаты размером 150-200 нм, образованные более мелкими частицами (10-25 нм), вследствие чего данное покрытие имеет наибольшую шероховатость. Покрытие, полученное при разложении

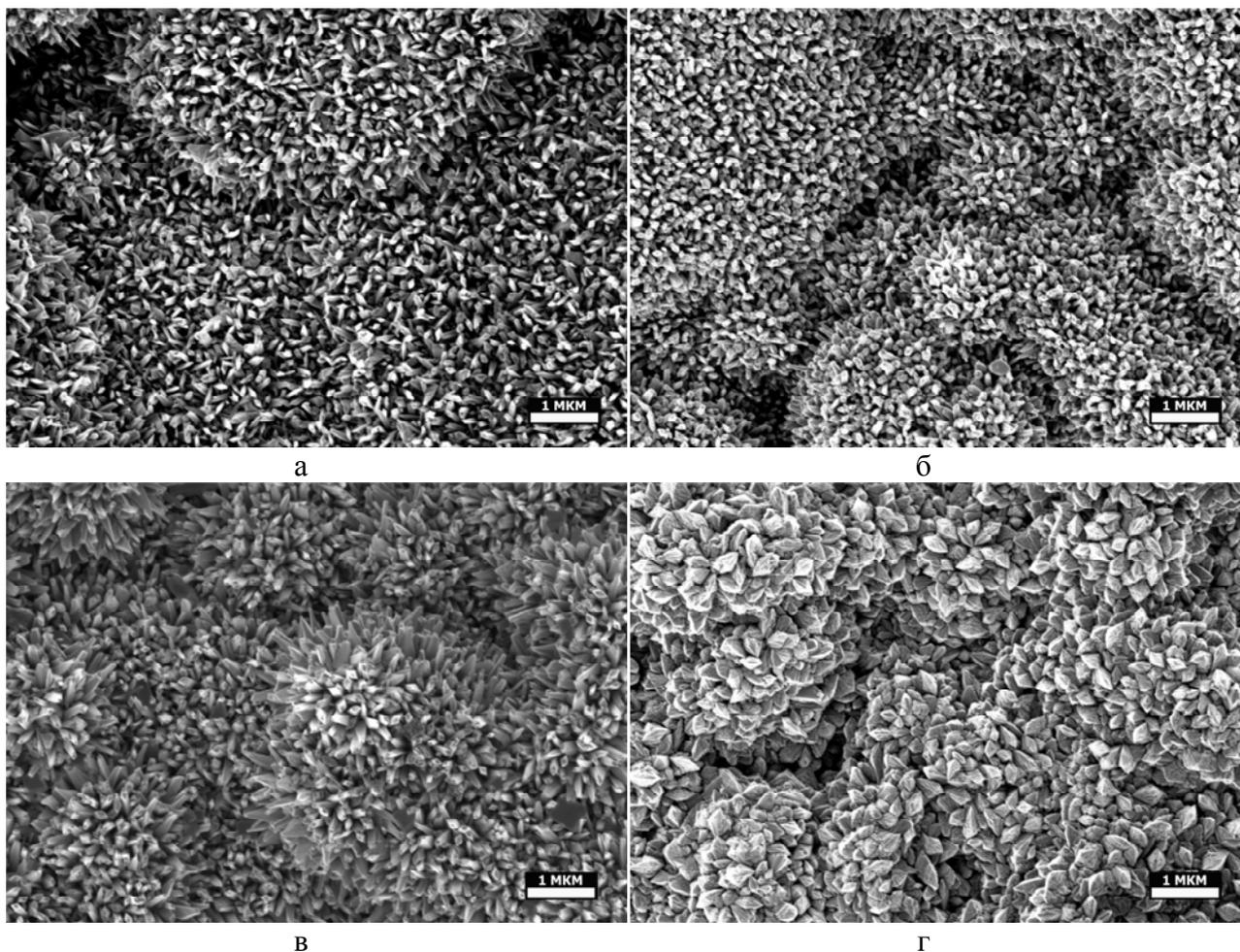


Рис. 11. Изображения СЭМ поверхности подложек-сенсоров после APCVD с горячей стенкой из прекурсоров: а- $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, б - $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$, в - $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, г- $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$

$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$, образовано наиболее плотно уложенными частицами и имеет наименьшую среднюю арифметическую шероховатость (8 нм), сопоставимую с шероховатостью кремниевой подложки (2-3 нм).

Как правило, подобные отличия в дисперсности связаны с различным давлением пара прекурсоров и кинетикой их разложения. Столь значительные отличия в морфологии полученных материалов, по нашему мнению, связаны в первую очередь с природой прекурсора. В частности, из сопоставления температур деструкции соединений и температур в зоне осаждения видно, что при бóльшей разнице температуры деструкции соединения-прекурсора и температуры осаждения на поверхности подложки образуются более крупные частицы.

Среди покрытий, полученных методом APCVD с горячей стенкой (Рис. 10д-з) наибольшими отличиями по морфологии обладает покрытие, полученное из $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$, оно представлено частицами от 150 до 300 нм, имеющими чечевице-

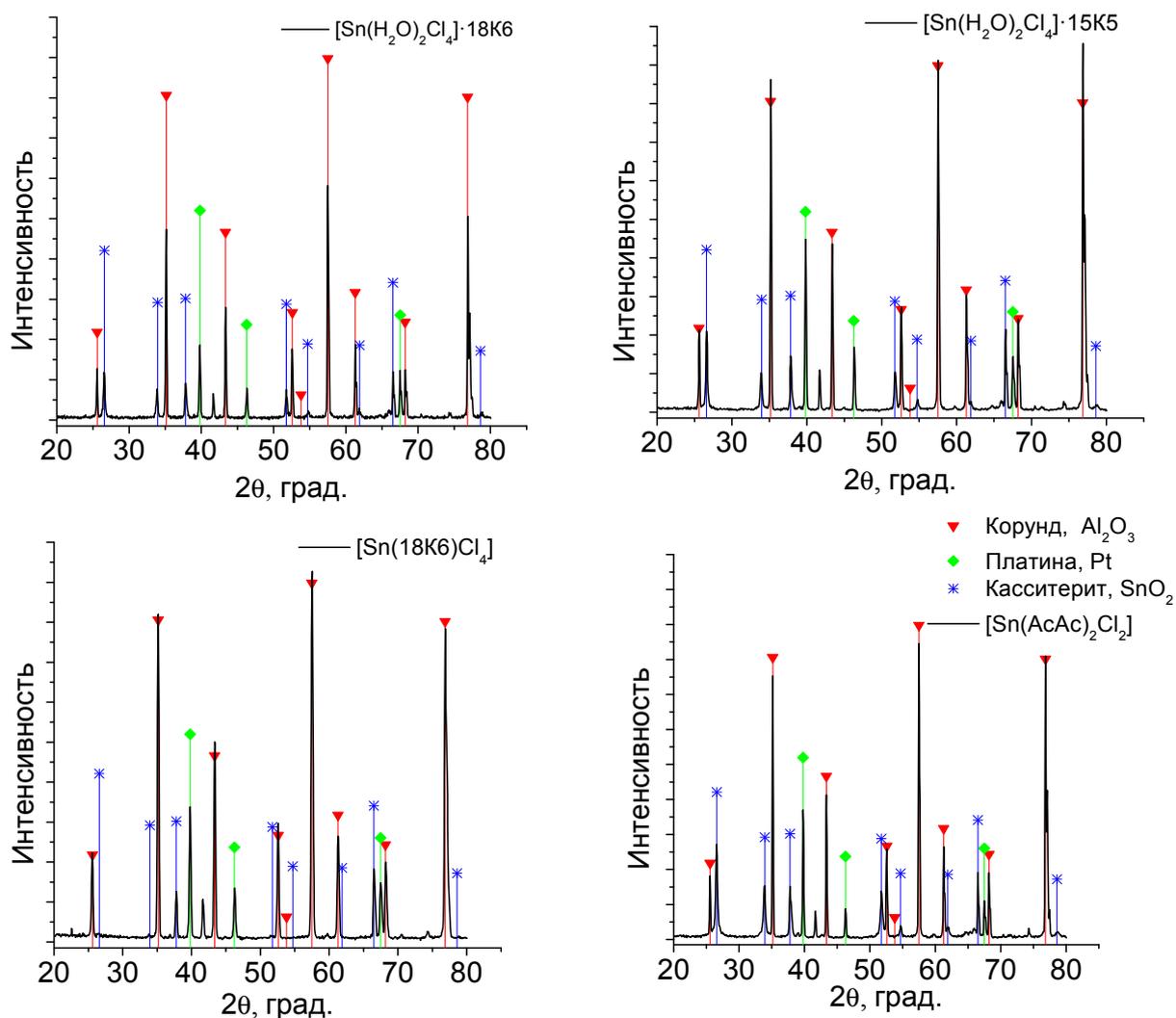


Рис. 12. РФА поверхности подложек-сенсоров после APCVD с горячей стенкой

образную форму и, видимо, представляющими собой агрегаты более мелких частиц размером 50-90 нм.

Покрyтия, полученные методом APCVD с горячей стенкой из $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$ представляют собой игольчатые ограниченные структуры, расположенные преимущественно ортогонально поверхности, имеющие в поперечном сечении размер около 50-70 нм и 400-500 нм в длину. При этом в зависимости от соединения-прекурсора покрyтия имеют различную микроморфологию.

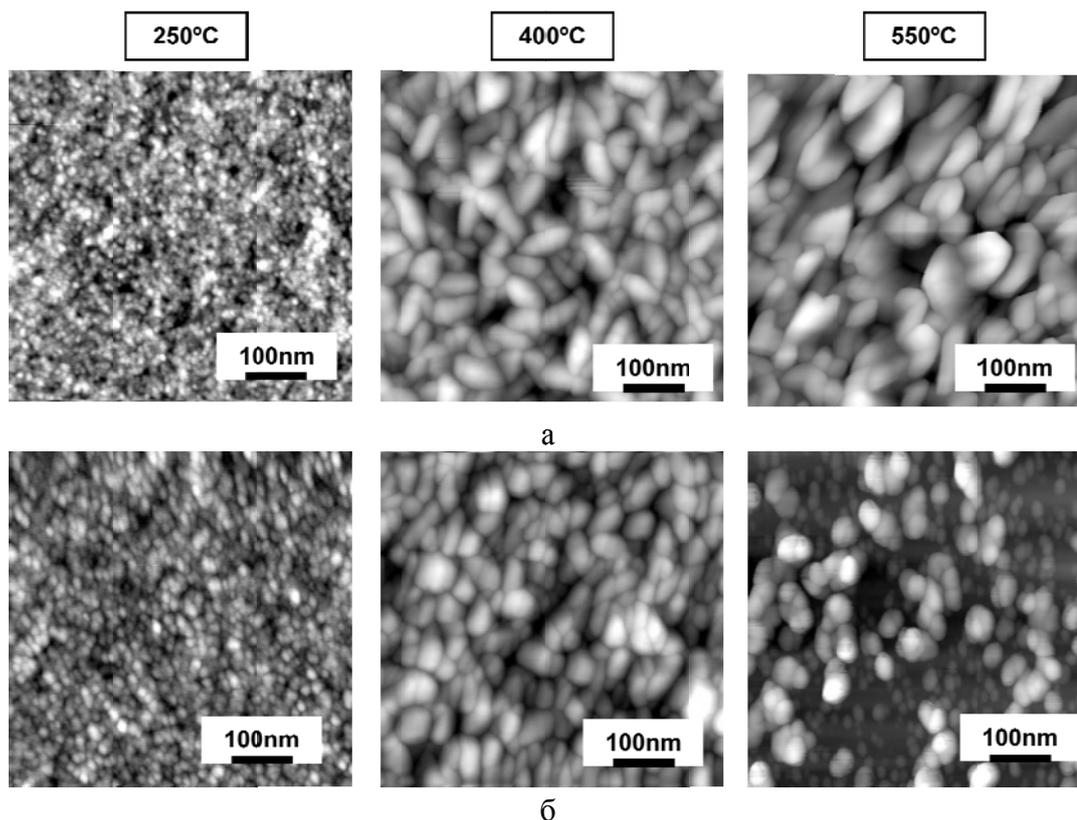


Рис. 13. АСМ изображения поверхности покрyтий осажденных методом AACVD на полированный кремний, из прекурсоров: а) - $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, б) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$

Покрyтие, синтезированное из $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, имеет наиболее ограниченные частицы на поверхности. Покрyтие, полученное деструкцией $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ составлено из наиболее тонких игольчатых частиц с вкраплениями частиц чечевицеобразной формы. Покрyтие, полученное из $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$, составлено из наиболее крупных в поперечном сечении частиц, имеющих текстуру на поверхности граней.

Таким образом, по данным сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии выявлено, что в зависимости от метода получения покрyтия и типа прекурсора частица покрyтия различаются по морфологии. При этом наиболее чувствительными к методу формирования покрyтия оказались краун-содержащие соединения.

Наиболее интересным с точки зрения получения покрытий с игольчатой структурой показал себя подход с использованием реактора с горячей стенкой. Поэтому данный подход был применен для получения покрытий на типовых промышленных сенсорных подложках из оксида алюминия с нанесенными платиновыми контактами с лицевой стороны и платиновым нагревателем с оборотной. Покрытия получены в условиях идентичных, описанным для кремниевый подложек.

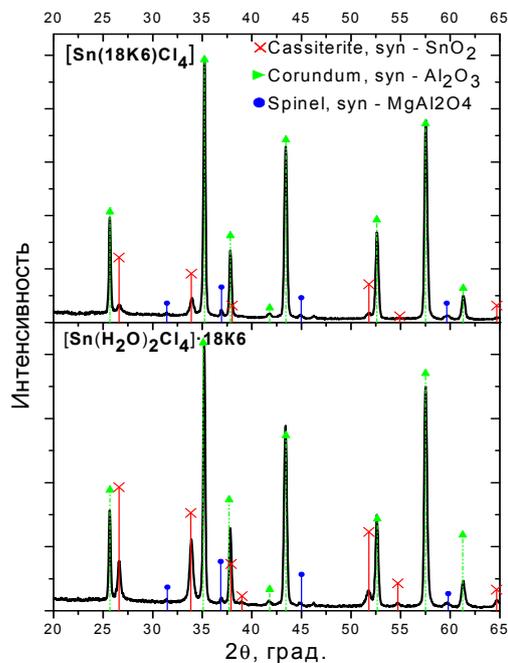


Рис. 14. РФА пленок, осажденных при 400°C методом AACVD

При сравнении результатов сканирующей электронной микроскопии (Рис.11) выявлено, что характер морфологии покрытий на поликристаллическом оксиде алюминия в целом совпадает с характером покрытий на полированном кремнии, а значит в условиях проведенного эксперимента тип подложки не оказывает существенного влияния на морфологию покрытия. На рентгенограммах поверхности образцов после напыления (Рис.12) присутствуют пики характерные для корунда, платины и касситерита.

Покрытия, полученные методом AACVD с использованием $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, по данным атомно-силовой микроскопии в зависимости от температуры осаждения имеют различную дисперсность и морфологию (рис. 13). Продолговатые частицы получены из прекурсора $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$ при осаждении при 400°C. По данным рентгенофазового анализа покрытий полученных при 400 °C на поверхности сформирован диоксид олова соответствующий структурному типу касситериту (рис. 14). Отличий в РФА покрытий после отжига при 400 °C, в течение 4 часов не выявлено. Электрическое сопротивление полученных сенсоров составило около 10 МОм при комнатной температуре.

Четвертая глава посвящена исследованию сенсорных характеристик синтезированных в третьей главе материалов.

Совместно фирмой НТ-МДТ (Зеленоград), а также в результате обмена опытом с группой химических сенсоров Университета Тюбингена (Германия) создана установка, позволяющая проводить исследования сенсорных характеристик материалов, при этом измеряя в контролируемой атмосфере сопротивление при различных температурах,

поверхностный потенциал и одновременно сопротивление при комнатной температуре, изменение массы чувствительного материала в процессе сорбции аналита и поверхностный потенциал, с контролем поверхности материалов.

Установка представляет собой сканирующий зондовый микроскоп, снабженный специализированной измерительной головкой с двумя взаимозаменяемыми газовыми ячейками. Одна из ячеек представляет собой кварцевые микровесы с точностью

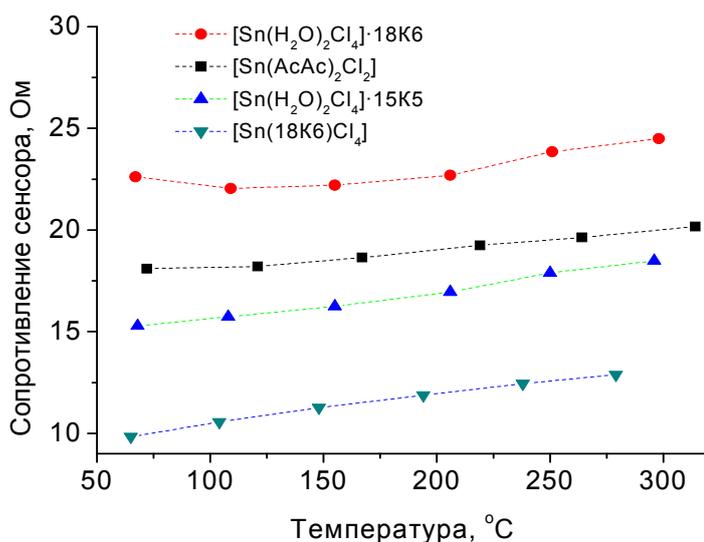


Рис. 15. Температурная зависимость сопротивления сенсоров на основе полученных материалов после APCVD эксперимента

измерения массы до 0,3 нг с заменяемыми кварцевыми резонаторами, играющими роль подложек для нанесения чувствительных материалов. Вторая ячейка предназначена для работы со стандартными сенсорными подложками из оксида алюминия, описанными выше, при этом имеется возможность задавать температуру сенсора с помощью

встроенного в подложку нагревателя. Ячейки герметично подключаются к измерительной головке зондового микроскопа, что позволяет проводить наряду с измерениями сопротивления и изменения массы материала, в том числе и измерение поверхностных свойств (поверхностного потенциала и топографии) материала *in situ*.

Установка была апробирована в ходе измерений проведенных на коммерческом диоксиде олова фирмы Олдридж.

Для материалов, полученных методом APCVD с горячей стенкой на сенсорных подложках, проведены измерения сопротивления при различных температурах в воздушной атмосфере. Можно констатировать, что в результате получены проводящие покрытия диоксида олова (сопротивление 9-20 Ом при 25°C).

Анализ характера зависимостей сопротивления от температуры (Рис. 15) (падение сопротивления при увеличении температуры) свидетельствует о возникновении в материале донорных электронных уровней в запрещенной зоне. Что, по всей видимости, является результатом допирования диоксида олова хлором в процессе формирования покрытия. По данным спектроскопии, покрытия не поглощают в видимом спектре.

Такие покрытия могут быть полезны в технологии фотовольтаических устройств, в том числе солнечных батарей, в качестве материала прозрачных контактов. Однако в сенсорной технологии применяется диоксид олова с высоким сопротивлением.

Для удаления хлора в технологии производства сенсоров обычно применяют отжиг материала при температурах 600 °С на воздухе в течение 5-6 часов. Для наших образцов экспериментальным путем установлена высокая стабильность электрофизических свойств, так как даже выдерживание полученных образцов при температурах вплоть до 900 °С в течение 6 часов, в том числе в кислороде, не приводит к существенному изменению сопротивления. Таким образом, получен прозрачный проводящий материал стабильный в окислительной атмосфере вплоть до 900 °С.

Только выдерживание при 1000 °С в течение 6 часов приводит к увеличению сопротивления (более 100 МОм при 25°С). Сканирующая электронная микроскопия не обнаруживает значительных изменения в морфологии образцов после высокотемпературного отжига, при этом материал после отжига ведет себя как диэлектрик под электронным пучком. Полученные температурные зависимости сопротивления в синтетическом воздухе характерны для недопированного диоксида олова.

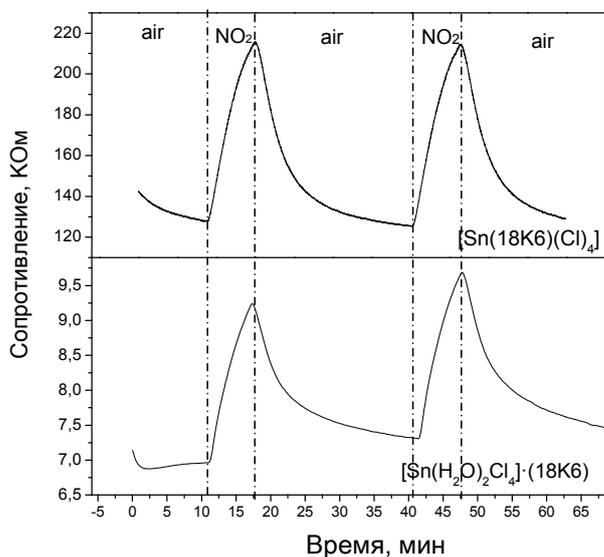


Рис. 16. Отклики сенсоров на 10 ppm NO₂ в воздухе при 300 С

присутствии этанола, бензола и сероводорода. При этом наиболее интенсивный отклик на 10 ppm NO₂ в воздухе оба сенсора показывают при температуре 300 °С. Наибольший отклик, а так же наиболее стабильные показания (рис. 16) зафиксированы для материала, состоящего из частиц продолговатой формы полученного деструкцией [Sn(18K6)Cl₄].

Образцы после отжига показали чувствительность к монооксиду углерода, при этом величина отклика увеличивалась с ростом температуры поверхности сенсора, наибольший отклик наблюдался при температурах сенсора 400°С.

Проведены исследования материалов полученных методом AACVD на воздействие различных аналитов. Датчики показали селективность к диоксиду азота: показания сенсора не менялись в

ВЫВОДЫ

1. Выполнен анализ литературы и Кембриджского банка структурных данных, выявлены перспективные летучие соединения олова с объемными би- и полидентатными лигандами. Синтезированы и исследованы четыре летучих координационных соединения олова $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$, стабильные на воздухе, обладающие достаточной летучестью (способные переходить в газовую фазу при атмосферном давлении при температурах менее 250°C) для использования в APCVD процессе, растворимые в растворителях с низкой вязкостью для использования в AACVD процессе, что позволило предложить их в качестве новых прекурсоров для газофазных методов синтеза диоксида олова. Приоритет на использование краун-содержащих соединений в качестве летучих прекурсоров диоксида олова через газофазные процессы закреплен патентом РФ.
2. Установлено строение в твердой фазе для соединений $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, все синтезированные соединения впервые изучены методами термического анализа (ТГА/ДСК/ДТА), для них установлены условия препаративной сублимации. Для соединений $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$ методом масс-спектрометрии с системой прямого ввода образца установлено, что все соединения переходят в газовую фазу в молекулярных формах, содержащих тетрахлорид олова и краун-эфир. Для соединения $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$ на основе экспериментальных данных установлена энтальпия парообразования ($\Delta_s H_{298}^{\circ} \geq 76,5 \pm 13,0$ кДж/моль); по расчетным данным по методу аддитивных схем $\Delta_s H_{298}^{\circ} \text{ расч} = 78,9 \pm 7,7$ кДж/моль.
3. Соединения впервые апробированы для получения наноструктурированных покрытий диоксида олова на подложках из полированного кремния и сенсорных подложках из оксида алюминия методами APCVD с горячей и холодной стенкой и методом AACVD. Показано, что в результате деструкции прекурсоров на подложках образуются кристаллические покрытия диоксида олова (касситерит) уже при 550°C . Установлено, что тип используемого прекурсора оказывает влияние на морфологию и сенсорные характеристики получаемых покрытий.
4. Покрытия диоксида олова, полученные методом APCVD на сенсорных подложках показали чувствительность к монооксиду углерода. Диоксид олова, полученный методом AACVD деструкцией $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$ показал селективность к диоксиду азота в присутствии этанола, бензола и сероводорода.
5. Методом APCVD с горячей стенкой получен проводящий прозрачный материал на основе диоксида олова, сохраняющий электрофизические свойства даже после нагревания в окислительной атмосфере вплоть до 900°C .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ

1. Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Севастьянов В.Г., **Попов В.С.**, Игнатов П.А., Чураков А.В., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т., Сергиенко В.С. Синтез и строение аддуктов тетрахлорида олова с краун-эфиром. Кристаллическая структура. $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. – 2011. - Т. 56, № 4. - С. 570–578.
2. Stoycheva T. T., Vallejos S., Pavelko R.G., **Popov V.S.**, Sevastyanov V.G., Correig X. Aerosol assisted chemical vapour deposition of SnO_2 thin films for gas sensors application // Chemical Vapor Deposition. - 2011. - Vol. 17. - P. 247-252.
3. **Попов В.С.**, Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение наноструктурированных покрытий SnO_2 через новые летучие прекурсоры методом APCVD с индукционным нагревом // Композиты и наноструктуры. – 2012. - № 1. С. 33-43.
4. Кузнецов Н. Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов П.А., **Попов В.С.** Способ получения пленочных покрытий оксида олова на подложках // Патент РФ № 2397572, опублик. 20.08.2010, Бюл. № 23 . - 10 с.: ил.

Другие публикации

Доклады

1. **Попов В.С.**, Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов П.А., Кузнецов Н.Т. Аддукты тетрахлорида олова с краун-эфиром как прекурсоры хемосенсорных наноматериалов. // Успехи в химии и химической технологии: сб.науч. тр. Т. XXIV, № 7(112). - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2010. - С. 103-106.
2. **Popov V.S.**, Sevastynov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of tin dioxide thin films with different morphology by APCVD for gas sensor application. // Proceedings, IMCS 2012 - 14th International Meeting on Chemical Sensors, 20 - 23 May 2012, Nuremberg, Germany.- 2012. - P. 1322-1323.
3. **Попов В.С.**, Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Летучие координационные соединения олова с 18К6: Синтез, исследование и апробация в качестве прекурсоров хемосенсорных наноматериалов // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества / Сборник трудов Первой Всероссийской школы-семинара

студентов, аспирантов и молодых ученых (РХТУ им. Д.И.Менделеева 8-10 ноября 2010 года) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – С. 17-21.

4. **Popov V.S., Pavelko R.G., Shelaev A.V., Sevastynov V.G., Kuznetsov N.T.** Integrated system scanning probe microscope - quartz microbalance: *in-situ* testing of surface potential, topography and mass of the adsorbed gases. // Proceedings, 15th International Conference on Sensors and Measurement Technology (SENSOR 2011), 7 – 9 June 2011, Nürnberg, Germany / Wunstorf, Germany. - 2011. - P. 757-762.

5. **Попов В.С.,** Севастьянов В.Г. Синтез наноструктурированных тонких пленок методом химического парофазного осаждения (CVD) / Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества // Сборник учебно-методических материалов Первой Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых (РХТУ им. Д.И.Менделеева 8-10 ноября 2010 года). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2011. – С. 56-60.

6. **Попов В.С.,** Шелаев А.В., Севастьянов В.Г. Комплексное решение для *in situ* исследования хемосенсорных наноматериалов: зондовая микроскопия – микромассметрия. // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества // Сборник трудов Второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых (РХТУ им. Д.И.Менделеева 11-13 апреля 2011 года). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. - С. 114-119.

Тезисы

1. **Попов В.С.,** Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез и свойства летучих координационных соединений олова с 18К6 и 15К5. // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Суздаль, 6–11 июня 2011г. / Сборник тезисов.- 2011. - С. 507-508.

2. **Попов В.С.,** Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Хемосенсорные наноматериал, полученные методом APCVD с использованием краунсодержащих прекурсоров диоксида олова. // IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01-04 марта 2011г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. - 2011. - С.119.

3. **Попов В.С.,** Субчева Е.Н., Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. *In situ* измерение поверхностного потенциала и изменения массы хемосенсорных материалов при воздействии водорода, аммиака и метана. // I Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 19-21 апреля 2011г./ Тезисы докладов. – М.: ИОНХ РАН. - 2011. - С. 64.

Благодарности

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность члену-корреспонденту РАН Севастьянову В.Г. за творческое руководство и чуткое отношение, академику Н.Т.Кузнецову за ценные советы при обсуждении результатов, всем сотрудникам сектора физикохимии сенсорных материалов за понимание и поддержку.

Автор благодарит за помощь в проведении ряда инструментальных исследований Игнатова П.А. (ИОНХ РАН), Симоненко Н.П. (ИОНХ РАН), Великодного Ю.А. (МГУ), Стеблевского А.В. (ИОНХ РАН), Баранчикова А.Е. (ИОНХ РАН), Столярова И.П. (ИОНХ РАН). Анцышкину А.С., Садикова Г.Г. и Чуракова А.В. (ИОНХ РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа и Камкина Н.Н. (МПУ) за выполнение масс-спектрального исследования синтезированных автором соединений.

Автор выражает глубокую признательность доктору T.Stoycheva, доктору S. Vallejos и проф. X.Correig (Университет Ровиры и Вирджили, Испания) за предоставленную возможность нанесения покрытий SnO₂ методом AACVD и испытание полученных на их основе датчиков. Проф. U. Weimar и доктору N. Barsan за предоставленные подложки сенсорных элементов и возможность стажировки в Университете Тюбингена, Германия.