

Т. В. Сидоренко, В. В. Полуянська*

ДІОКСИД ОЛОВА: БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО КАПІЛЯРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ (ОГЛЯД)

Представлено загальний огляд літературних джерел та проведено аналіз даних щодо основних параметрів діоксиду олова (SnO_2), його фізико-хімічних властивостей та найбільш важливих сфер застосування. Розглянуто перспективи подальших досліджень капілярних та адгезійних властивостей керамічних матеріалів на основі SnO_2 .

***Ключові слова:** діоксид олова, рутил, нестехіометрія, фізико-хімічні властивості, змочування.*

Вступ

Сучасний рівень розвитку електронної промисловості потребує наявності широкого спектра матеріалів з новими фізичними та хімічними властивостями [1]. На сьогоднішній день діоксид олова (SnO_2), різноманітні тверді розчини та композити на його основі досить широко використовуються в різних сферах науки, техніки й технології. Така ситуація складається за рахунок вдалого практичного поєднання цінних і взаємодоповнюючих оптичних та електрофізичних властивостей даного матеріалу [2—4].

Розглядаючи тенденції розвитку електроніки, все частіше йде мова про так звану "прозору" електроніку [5]. Це поняття було введено японськими дослідниками Н. Kawazoe та ін. [6] у 1997 р. при розгляді властивостей одержаної ними прозорої, високопровідної оксидної плівки.

Поняття "прозора" електроніка, у першу чергу, базується на використанні матеріалів, які є прозорими у видимому діапазоні випромінювань: скло, кварц, полімери тощо. Основними галузями застосування вказаної електроніки є сенсорні дисплеї, органічні світлодіоди (OLED), електролюмінісцентні випромінювачі, тонкоплівкова фотовольтаїка, різноманітні електронні та оптичні покриття [5]. Шари прозорих провідних оксидів (ZnO , SnO_2 , TiO_2) можуть бути нанесені, наприклад, на кремнійвміщуючу поверхню з метою як поліпшення токознімання, так і для зміни оптичних властивостей (зокрема, для узгодження коефіцієнтів переломлення), а також як дифузійний бар'єр [7].

Напівпровідникові оксиди металів SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 виділені в групу "прозорих провідних оксидів" ("transparent conductive oxide" — TCO) завдяки їх прозорості у широкому діапазоні спектра, електропровідності та високій реакційній здатності поверхні [8].

* Т. В. Сидоренко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;
В. В. Полуянська — науковий співробітник цієї ж установи.

Видиме світло складається з електромагнітного випромінювання з довжиною хвиль в діапазоні приблизно 380—760 нм або енергій в діапазоні 1,7—3,3 еВ. Основною вимогою оптично прозорих матеріалів є високе світлопропускання у видимій області спектра. Для матеріалів з шириною забороненої зони більш ніж 3,3 еВ міжзонні переходи не відбуваються в діапазоні видимого світла, тому світло може легко проходити крізь них, тим самим роблячи їх прозорими.

Отже, оптична прозорість напівпровідникового матеріалу вимагає мінімальної енергії забороненої зони $\sim 3,3$ еВ. Завдяки тому, що ця енергія (3,3 еВ) завелика для мережі електронів в зоні провідності при кімнатній температурі, можна зробити висновок — висока оптична прозорість несумісна з високою електропровідністю [9].

До групи прозорих провідних оксидів (TCO) входять найрізноманітніші матеріали, які, як правило, є нормальними напівпровідниками; вони можуть бути легованими одним або декількома типами домішок. Ці домішки разом з власними дефектами в таких системах відіграють важливу роль у регулюванні провідності. Крім того, хороший TCO-матеріал повинен мати оптичну передачу вищу за 80% в діапазоні видимого світла з концентрацією носіїв заряду порядку 10^{20} см⁻³ і питомим опором порядку 10^{-3} Ом·см [10].

Перші плівки TCO отримані К. Vadeker у 1907 р. шляхом термічного окиснення кадмію [11]. Такі плівки були одночасно електропровідними та оптично прозорими, але, оскільки CdO є токсичний, досить швидко постало питання заміни їх на інший матеріал з подібними властивостями, але більш безпечний.

Діоксид олова — один з класичних матеріалів, дослідження якого залишаються перспективними протягом вже не одного десятиліття. Тим не менше залишається ще низка питань, вирішення яких допоможе оптимально використовувати весь спектр унікальних властивостей цього матеріалу. Розгляду і систематизації основних відомостей щодо властивостей діоксиду олова, а також перспектив його подальшого дослідження (зокрема, вивчення закономірностей змочування рідкими металами, адгезії та контактної взаємодії на міжфазній границі кераміка—метал, впливу різних факторів на капілярні властивості в системах, що містять SnO₂) присвячена дана робота.

Будова діоксиду олова

Ідеальна фаза SnO₂ є регулярною тетрагональною структурою типу рутил з просторовою групою $P4_2/mnm$ при нормальних умовах [12]. Структурним аналогом SnO₂ є діоксид титану (TiO₂) рутильної модифікації. Плоска комірка містить дві молекули, де атоми олова розташовані в положеннях (0,0,0) та (1/2, 1/2, 1/2), а шість атомів кисню в положеннях $\pm(u, u, 0)$ та $\pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$. При цьому кожен атом олова оточений атомами кисню у вигляді викривленого октаедра [13]. Отже, структурним елементом в атомній будові діоксиду олова є поліедр SnO₆. У такій структурі реалізується щільна гексагональна упаковка іонів кисню, в якій тільки половина октаедричних пустот зайнята катіонами. Октаедри SnO₆ в оксидному матеріалі об'єднуються у ланцюжки, що

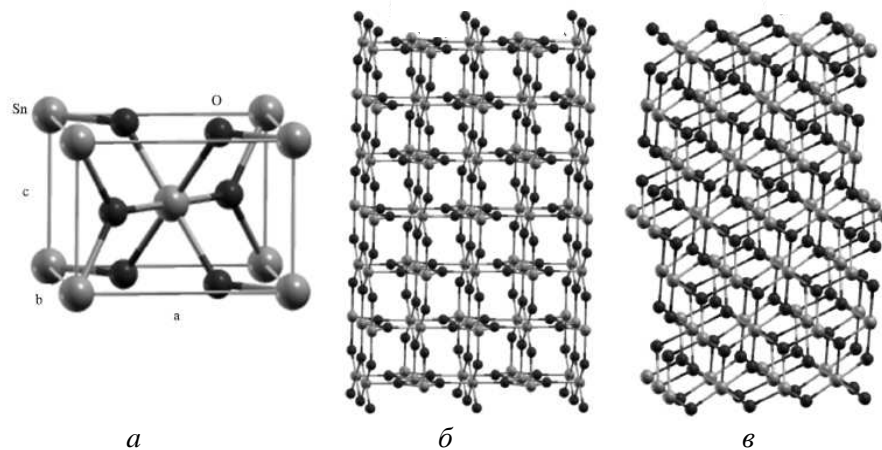


Рис. 1. Тетрагональна комірка (а) і структура SnO_2 вздовж вісей (110) (б) та (101) (в) [15]

Fig. 1. The structure of rutile SnO_2 : а — tetragonal unit cell; б — (110) surface structure; в — (101) surface structure [15]

втягнуті вздовж кристалографічного напрямку c . Кожний октаедр SnO_6 має по два спільні ребра із сусідніми октаедрами [14]. Схематично структура діоксиду олова представлена на рис. 1.

Специфічність будови SnO_2 проявляється в тому, що довжина зв'язку $\text{Sn}-\text{O}$ в екваторіальній площині октаедрів SnO_6 є коротшою за відстань від Sn^{4+} до полярних іонів O^{2-} . Деформованість кисневих октаедрів є характерною рисою для оксидів металів з рутилоподібною структурою [14]. За думкою Batzill M. [16], ключем для розуміння багатьох аспектів поверхневих властивостей SnO_2 є здатність атомів олова утворювати сполуки з різною валентністю (II та IV) (ступінь окиснення 2+ або 4+). Така властивість олова полегшує обернене перетворення поверхні від стехіометричного стану з поверхневими катіонами Sn^{4+} на нестехіометричний, де на поверхні можуть існувати навіть катіони Sn^{2+} . Зменшення поверхневого заряду оксиду змінює електронну структуру поверхні шляхом формування $5s$ -поверхневих станів олова, які лежать глибоко в середині забороненої зони, а також може викликати зниження функції роботи.

Подібна ситуація спостерігається й для деяких інших оксидів полівалентних металів. Наприклад, дослідження стосовно оксидів ванадію [17] та заліза [18] також показали, що на поверхні можуть бути отримані сполуки різних складів. Таким чином, мінливість поверхневих композицій являє собою загальну схему для багатьох оксидів металів. Така властивість оксидів, однак, може відігравати важливу роль в поясненні і прогнозуванні багатьох унікальних хімічних властивостей подібних матеріалів.

Таким чином, здатність олова змінювати валентність допускає формування поверхонь, які містять катіони в стані Sn^{2+} або Sn^{4+} . На рис. 2 показана модель подібного переходу для кристалічної структури SnO_2 .

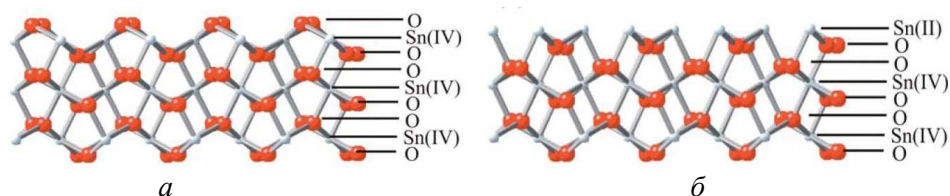


Рис. 2. Модель кристала SnO_2 з орієнтацією (101) (поперечний розріз); поверхня (101) знаходиться на вершині: *a* — стехіометрична об'ємна структура; *б* — відновлена поверхнева структура з дефіцитом кисню [19]

Fig. 2. Model of a cross-sectional view through a SnO_2 crystal with a orientation (101). The surface (101) is at the top: *a* — stoichiometric bulk structure; *b* — reduced surface structure with oxygen defect [19]

Показано, що атомне розташування уздовж напрямку (101) може бути описане як тришарове O—Sn—O . Стехіометричний зразок буде зберігатися у кисневому оточенні, отже, за таких умов поверхня SnO_2 буде мати стан з об'ємною валентністю Sn (IV). Проте, як видно на рис. 2, *б*, при видаленні поверхневих кисневих шарів з поверхні SnO_2 (у відновлювальному середовищі, при високотемпературному відпалі у вакуумі чи в інертному середовищі) олово переходить в інший валентний стан — Sn (II). Показано, що для поверхні з орієнтацією (110) подібні переходи відбуваються більш складно, ніж для зразків з іншою орієнтацією поверхні, зокрема для поверхні (101).

Про змінну кількість кисню на оксидних поверхнях полівалентних металів повідомлялося раніше й для інших оксидів, зокрема TiO_2 , V_2O_5 тощо [20]. Концентрація поверхневого кисню в таких оксидах може залежати від хімічного потенціалу кисню в газовій фазі. В термодинамічній рівновазі хімічний потенціал поверхні частково врівноважують завдяки, зокрема, створенню атмосфери з певним парціальним тиском кисню. Отже, концентрація кисню на поверхні може бути змінною. Поверхнева енергія в залежності від хімічного потенціалу кисню в системі для різних поверхневих композицій з орієнтованою поверхнею (101) SnO_2 досліджувалася в роботах [21, 22] за допомогою термодинамічних розрахунків *ab-initio*. Було виявлено, що відновлена поверхня, яка містить Sn (II), насправді має досить низьку енергію. Це стабілізувало систему при низькому значенні хімічного потенціалу кисню. Лише коли хімічний потенціал кисню вище за $\sim -1,7$ eV, то більш стійким стає стехіометричний стан поверхні SnO_2 .

Часто дефекти, що виникають в структурі напівпровідникових матеріалів, суттєво впливають на їх фізичні та хімічні властивості. Кисневі вакансії в оксидах особливо важливі, оскільки вони, як правило, є донорами електронів. Саме вакансії часто зумовлюють властивості, які корисні в багатьох сферах застосування, зокрема в фотокаталізі, гетерогенному каталізі, детектуванні газів тощо [24—27]. Проте, наприклад, при створенні літій-іонних батарей (LIBS) взаємовідношення між кисневими вакансіями та електрохімічними властивостями

електродних матеріалів вивчені досить погано [28, 29] і дуже мало є відомостей про те, як кисневі вакансії впливають на електрохімічні властивості компонентів.

Діоксид олова має досить високу провідність за рахунок власних кисневих дефектів. Kılıç S. та Zunger A. у своїй роботі [30] показали, що енергія утворення вакансій кисню та олова у міжвузлях SnO_2 є дуже низькою. Таким чином, ці дефекти утворюються досить легко. Це пояснює той факт, що часто спостерігається висока провідність чистого, але нестехіометричного діоксиду олова $\text{SnO}_{2-\delta}$.

У кристалі SnO_2 так само, як і в деяких інших напівпровідникових оксидах, при іонізації кисневі вакансії, що містять локалізовані електрони, порівняно слабо пов'язані з кристалічною ґраткою оксиду. Електронні рівні таких донорів розташовані поблизу зони провідності. Як показано у роботах [31, 32], кристали SnO_2 містять кисневі вакансії з різними рівнями енергії у забороненій зоні напівпровідника. “Активні” вакансії, які є джерелами електронів провідності, утворюються в ході термічної обробки SnO_2 при температурах вищих за 770 К. Крім того, Громов В. Ф. вважає, що в області температур вище 470 К практично усі подібні вакансії іонізовані, тому концентрація електронів провідності в об'ємі SnO_2 при відсутності домішок донорів або акцепторів електронів n , дорівнює концентрації донорних кисневих вакансій n_d [33].

В усіх застосуваннях подібних матеріалів концентрація носіїв заряду, а отже, й провідність можуть бути додатково збільшені за рахунок введення зовнішніх домішок. Для SnO_2 найбільш ефективною вважається добавка Sb в якості легуючих катіонів і F — у вигляді аніонної добавки [34]. Результати досліджень Li N. та ін. показали, що краща провідність під час електрохімічного процесу для анода на основі $\text{SnO}_{2-\delta}$ (у порівнянні зі стехіометричною сполукою) була зумовлена саме наявністю кисневих вакансій [24]. Електрод, що містив $\text{SnO}_{2-\delta}$, продемонстрував набагато нижчий опір, ніж електрод на основі SnO_2 (49 проти 115 Ом). Провідність порошоків з нестехіометричного $\text{SnO}_{2-\delta}$ збільшується приблизно на порядок (демонструючи значення $\approx 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) саме за рахунок виникнення кисневих вакансій в стехіометричному SnO_2 ($\approx 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [24].

У своїй роботі [35] Godinho K. G. та співавтори зазначали, що стехіометричні дефекти за Френкелем і Шотткі мають дуже високу енергію утворення при усіх умовах, які є причиною спостереження нестехіометрії оксидного матеріалу. Крім того, було показано, що при умовах недостатньої кількості кисню найбільш стабільним внутрішнім дефектом, а отже, й імовірною причиною дефіциту кисню є кисневі вакансії ($V_{\text{O}^{\bullet}}$), компенсовані зниженням заряду іонів Sn (IV) у сусідніх вакансіях до Sn (II) ($\text{Sn}_{\text{Sn}^{2+}}$). За думкою авторів, саме це може зумовлювати *n*-тип провідності діоксиду олова завдяки руху електронів при переході іонів олова зі стану Sn (IV) в стан Sn (II). Хоча було знайдено, що надлишок кисню може призводити до низького рівня енергії утворення та накопичення кисню у міжвузлях кристалічної ґратки. Причому це може супроводжуватися утворенням пероксидних іонів (O_2^{2-}) без можливості переходу електронів за механізмом *p*-типу провідності. Що стосується олова, то виявилось, що вакансії мають надзвичайно високу енергію при

будь-яких умовах, тому був зроблений висновок, що *p*-тип провідності неможливий для SnO₂ [35].

У роботах [36—38] за допомогою різних методів дослідження були виявлені донорські рівні з енергіями активації в межах 0,2—1,9 eV, фізична природа яких належно не ідентифікована. Спроби пояснити *n*-тип провідності в SnO₂, базуючись на результатах вимірювання електропровідності, в залежності від тиску кисню при різних температурах представлені в роботі [39]. Автори припускають, що провідність в інтервалі температур 830—1226 K обумовлена лише одно- та двозарядними вакансіями кисню. В роботі [38] було зроблено висновок, що основні типи дефектів в діоксиді олова — міжвузельні іони металу й комплексні аніонні вакансії. Однак ці роботи не змогли створити повну модель власних дефектів в структурі SnO₂, яка б враховувала усі особливості даного матеріалу, включаючи термодинамічний аналіз рівноваги електрично-активних і нейтральних власних дефектів у SnO₂ в широкому діапазоні температур і тиску кисню [40]. В роботі [41] автори спробували врахувати ці недоліки й запропонували модель власних точкових дефектів на діоксиді олова, яка спирається як на електрофізичні властивості даного матеріалу, так і на результати термогравіметричних досліджень області гомогенності SnO₂. Відповідно до цього автори в якості основного типу дефектів досліджували дефекти за Шотткі, дефекти за Френкелем у підгратці олова, а також появу вакансій Sn при обробці в кисні діоксиду олова стехіометричного складу. Прийнято, що за *n*-тип провідності у SnO₂ відповідає міжвузельне олово та вакансії у підгратці кисню, за *p*-тип провідності — вакансії у підгратці Sn. Показано, що в області гомогенності SnO₂ при реальних тисках кисню переважаючим типом дефектів є двійчі іонізовані вакансії кисню V_O²⁺.

Також було знайдено, що у межах області гомогенності у досліджуваному діапазоні температур ($T = 800—1700$ K) фаза SnO₂ має *n*-тип провідності, але може мати надлишковий вміст кисню по відношенню до стехіометричного складу (SnO_{2+δ}), при цьому надлишковий кисень знаходиться в електронейтральному стані. Таким може бути або міжвузельний кисень, або вакансія у підгратці олова, яка створює глибокий акцепторний рівень. Слід зазначити, що, за даними Н. Коїнума та ін. [42], надлишок кисню у фазі SnO₂ можливий лише при температурі $T < 1423$ K. За більш високих температур у фазі SnO₂ можливий лише надлишок металу.

Для переважної більшості наукових досліджень поверхні оксидів існує необхідність чітко визначеного середовища проведення експерименту, оскільки атмосфера може зумовлювати утворення різних поверхневих композицій та структур оксиду [16]. Показано, що в інертному та відновному середовищах при нагріванні діоксид олова втрачає кисень, утворюючи нестехіометричну сполуку (SnO_{2-δ}), поверхня якої містить заряджені кисневі вакансії (рис. 3).

Нестехіометричний діоксид олова за структурою близький до більш добре дослідженого TiO₂. В роботі [44] показано, що дефекти електронного стану в структурі SnO₂, так звані "місткові" ("bridging")

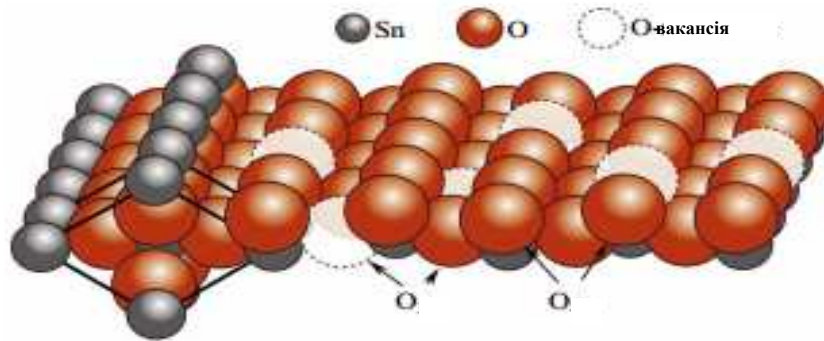


Рис. 3. Схематичне зображення поверхні (011) SnO_2 [43]. Відмічені кисневі вакансії являються центрами неспецифічної адсорбції газових молекул

Fig. 3. Scheme of SnO_2 (011) surface [43]. Marked oxygen vacancies are the gas molecules adsorption centers

кисневі вакансії, з'являються у забороненій зоні при відпалі матеріалу при температурах вищих за 800 К. Такі вакансії характеризуються високими зайнятими станами в забороненій зоні, які простягаються впритул до рівня Фермі. За думкою автора, утворення “місткових” кисневих вакансій супроводжується відновленням катіонів Sn^{4+} з координаційним числом 6 на ідеальній поверхні SnO_2 до 4-х координаційних катіонів Sn^{2+} . Подібне перетворення спричиняє також значне підвищення провідності, особливо на поверхні кераміки.

У роботі [24] розглянуто стан та концентрацію вакансій кисню у нестехіометричному діоксиді олова ($\text{SnO}_{2-\delta}$). Показано, що кисневі вакансії в $\text{SnO}_{2-\delta}$ утворюються для того, щоб зберегти збалансований заряд поверхні й в результаті стабілізувати стан атомів, розташованих глибше нижнього краю зони провідності. Ширина забороненої зони звужується через утворені кисневі вакансії. Це було продемонстровано при вивченні оптичної абсорбції та у розрахунках з перших принципів [45]. Візуально це також можна було спостерігати при зміні кольору порошку з білого (SnO_2) до жовтого ($\text{SnO}_{2-\delta}$). Проведені в роботі [24] аналіз і розрахунки передбачають, що кількість кисневих вакансій в $\text{SnO}_{2-\delta}$ може становити в середньому 3,3% (ат.).

Manassidis I. та ін. у роботі [45] з використанням перших принципів розрахунків спробували побудувати детальну картину енергетичних станів, атомної та електронної структури як стехіометричної, так і відновленої нестехіометричної поверхні (110) SnO_2 . Іонні релаксації виявилися помірними для обох (стехіометричної та відновленої) поверхонь і дуже схожими на ті, що були отримані для подібних станів для TiO_2 . Ущільнення електронів, що спостерігалось при цьому, автори роботи пояснювали відновленням олова від Sn^{4+} до Sn^{2+} , але зазначали, що це відбувається тільки в тому випадку, коли розподіл заряду на поверхні SnO_2 дуже неоднорідний. Згідно зі спектроскопічними вимірюваннями,

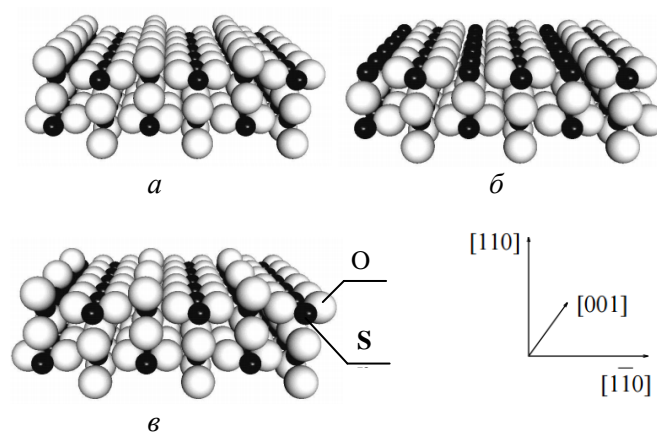


Рис. 4. Модель у перспективі стехіометричної (а), повністю відновленої (або нестехіометричної) (б) і напіввідновленої (в) поверхонь SnO_2

Fig. 4. Perspective model of the stoichiometric (a), fully reduced (b) and half-reduced (c) surfaces of SnO_2

проведеними в цій роботі, відновлення поверхні спричиняло широке розповсюдження щілинних станів (рис. 4).

Ericksen J. та Senancik S. у своїй роботі [46] представили результати вимірювань електропровідності для поверхні (110) SnO_2 . Було встановлено, що дефіцит за киснем в діоксиді олова сприяє збільшенню провідності поверхні більш ніж на два порядки по відношенню до об'ємної провідності матеріалу. Відомо, що кисневі вакансії в об'ємі діють як донори *n*-типу [47, 48], дослідження поверхні SnO_2 , проведене в роботі [46], показало, що для поверхневих кисневих вакансій притаманна подібна поведінка.

Крім того, в роботах [49—51] показано, що дефіцит кисню на поверхні (110) SnO_2 спричиняє значну щільність поверхні станів в забороненій зоні до рівня Фермі, але для окисненої (тобто більш ідеальної, стехіометричної) поверхні такої підвищеної щільності не виявлено. В роботі [50] висловлено припущення щодо існування різних дефектів (за киснем) електронних станів у забороненій зоні, що мають вакансійне походження. Сох Р. А. в роботі [52], а також Egdell R. G. в роботі [53] припускали, що дефекти стану поблизу максимуму валентної зони обумовлені перегібридизацією валентних станів олова зі Sn 5*s*-5*p* до відновленого стану Sn^{2+} для ділянок, прилеглих до кисневих вакансій або в локальному SnO-подібному середовищі на поверхні. Robertson J. розрахував можливість існування різних типів вакансій в SnO_2 : V_{O} (нерелаксовані, незаряджені вакансії) та V_{O}^+ (позитивно заряджена вакансія, що може розглядатися як Е-центр, тобто киснева вакансія, що здатна зв'язувати електрони) [54]. Samson S. та Fonstad C. G. експериментально підтвердили присутність обох цих типів вакансій у

поверхневій зоні діоксиду олова [48]. Вони виміряли перший і другий іонізаційний потенціал для V_O (0,030 та 0,150 еВ відповідно).

Властивості та застосування діоксиду олова

Фізико-хімічні властивості SnO_2 обумовлюють широкий спектр сфер застосування матеріалів на його основі у сучасних умовах. Унікальність діоксиду олова викликана рядом його фундаментальних фізичних і хімічних властивостей (табл. 1). По-перше, як вже зазначалося, SnO_2 є широкозонним напівпровідником *n*-типу, внаслідок чого його електропровідність виявляється надзвичайно чутливою до стану поверхні

Т а б л и ц я 1. Деякі фізико-хімічні характеристики діоксиду олова

Table 1. Some of physical and chemical properties of tin dioxide

Властивості	Значення
Назва мінералу	Каситерит [55]
Колір	Білі або безбарвні кристали [55]
Кристалічна ґратка	Тетрагональна ґратка типу рутила [16, 55]
Просторова група (параметри ґратки, нм)	$P4_2/mnm$ ($a = 0,4738$, $c = 0,3188$, $z = 4$) [16, 55] ($a = b = 0,47374$, $c = 0,31864$, $c/a = 0,672$) [12]
Температура плавлення, К	1903 [55, 56]
Густина, г/см ³	7,0096 [55] 6,99 [16]
Твердість по Моосу	6,5 [57]
Коефіцієнт термічного розширення (330 К), $\cdot 10^{-6} K^{-1}$	3,7—4,0 [16]
C_p^0 , Дж/(моль·К)	53,2 [55]
$\Delta H_{утв}^0$, кДж/моль	– 577,63 [55]
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	49,01 [55]
Питомий об'ємний електричний опір, Ом/см	$3,4 \cdot 10^3$ [55]
Ширина забороненої зони (300 К), еВ	3,54 [55] 3,6 [16]
Статична діелектрична проникність ϵ_r	9,6—13,5 [16, 58]
Рухливість електронів, см ² /(В·с)	7 [55]
Концентрація носіїв заряду, см ⁻³	$3,5 \cdot 10^{14}$ [55]
Показник переломлення	2,09 [57]

саме у тій області температур (300—800 К), при якій адсорбовані на поверхні молекули активно вступають у хімічні реакції. По-друге, поверхня діоксиду олова має високі адсорбційні властивості й реакційну здатність, які зумовлені наявністю вільних електронів у зоні провідності напівпровідника, поверхневих та об'ємних кисневих вакансій, а також активного хемосорбованого кисню [59].

Властивості діоксиду олова сильно залежать від тиску кисню в процесі отримання [60]. Для нелегованого SnO₂ характерний лише електронний тип провідності [40, 60]. Однак термогравіметричні дослідження відхилення складу фази від стехіометричного в залежності від температури та тиску кисню показали, що SnO₂ має двосторонню область гомогенності [42].

Діоксид олова випаровується переважно у вигляді SnO, в парах також присутній молекулярний кисень та оксиди Sn_nO_n, де $n = 2, 3$ або 4 [55]. Діоксид олова не розчиняється у воді, стійкий до водних розчинів кислот, солей, лугів, різних відновників [55]. Поверхня SnO₂ має кислотні властивості за Льюїсом з високою концентрацією координаційно-ненасиченого олова (IV) [61].

Плівки на основі більшості інших ТСО (і зокрема, плівки SnO₂) є хімічно інертними, мають механічну твердість та термічну стійкість. Їх опір становить від десятків до тисяч Ом, а оптичні властивості визначаються прозорістю в області спектра 380—700 нм (> 80%) та значним коефіцієнтом заломлення (>1,90) [62—64]. Для товстих плівок SnO₂ характерною є висока адгезія до напівпровідникових та діелектричних субстратів [65].

Оксиди металів (SnO₂, ZnO, In₂O₃, WO₃), виділені в групу "прозорих провідних оксидів", є широкозонними напівпровідниками *n*-типу провідності. Електричні властивості цих матеріалів наведені в табл. 2. Матеріали на їх основі знайшли своє застосування для створення прозорих електродів, електрохромних покриттів, оптоелектронних та фотовольтаїчних перетворювачів, транзисторів, електродів для отримання алюмінію, каталізаторів хімічних газових [59].

Т а б л и ц я 2. Електричні характеристики прозорих провідних оксидів (значення провідності взяті для випадку полікристалічних плівок) [5]

Т а б л е 2. Electrical characteristics of transparent conductive oxides (conductivity values taken for polycrystalline films) [5]

Матеріал	Ширина забороненої зони, eV	Провідність, См·см ⁻¹	Концентрація електронів, см ⁻³	Рухливість, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
SnO ₂	3,6	5000	>10 ²⁰	15
ZnO	3,36	8000	>10 ²¹	20
In ₂ O ₃	3,75	10 000	>10 ²¹	35

Слід зазначити, що усі три матеріали, що включені до табл. 2, мають *n*-тип провідності й являються сильновиродженими напівпровідниками, тобто концентрація електронів в них суттєво перевищує ефективну щільність станів у зоні провідності [66].

За даними А. В. Glot та І. А. Skuratovsky для діоксиду олова характерна неомічна провідність, що виникає внаслідок зменшення висоти бар'єрів між зернами кристалів при збільшенні напруженості електричного поля [67],

За даними робіт [68, 69], для варисторів на основі SnO₂ властивою є нелінійна вольт-амперна залежність.

Для зміни провідності, оптичного поглинання світла й чутливості до газів необхідно включення до складу основного матеріалу певних добавок. Частіше за все такими добавками є оксиди перехідних металів [70, 71]. В подібному композиційному матеріалі значно поліпшуються резистивні властивості по відношенню до вихідних речовин [72]. Дослідження, проведені, наприклад, у роботі [35], показали, що додавання Sb до складу SnO₂ спричиняє зниження питомого опору отриманого матеріалу. Результати, що демонструють залежність питомого опору від температури для діоксиду олова, який містить різну кількість Sb, наведені на рис. 5.

При використанні матеріалів на основі діоксиду олова може виникати низка проблем, до найпоширеніших з яких, зокрема, відносяться його погана спікаємість, що зумовлена домінуванням процесу випаровування-конденсації над дифузією [73—76]. Внаслідок цього в матеріалі спостерігається низькі щільність та міцність, а отже, й високий електричний опір. Для отримання порівняно щільної кераміки на основі SnO₂ застосовують спеціальні складні методи пресування [77—79] або добавки, що активують процес спікання MoO₂ [80], CoO [81], CuO [82] та

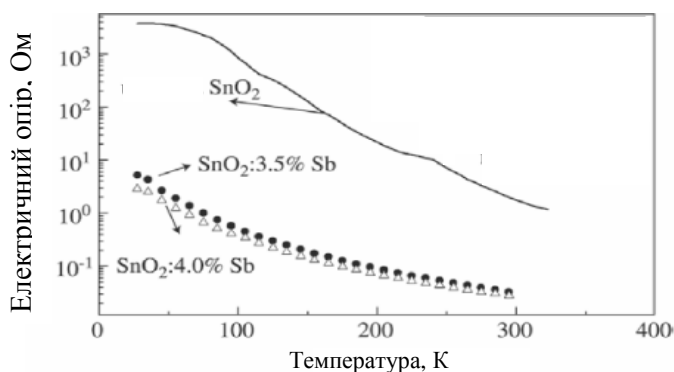


Рис. 5. Електричний опір як функція температури для недопованих плівок SnO₂ та трьох різних його композицій зі Sb [35]

Fig. 5. Resistivity as function of temperature for undoped SnO₂ films and 3 different Sb compositions [35]

деякі інші оксиди [75, 79]. Механічну міцність і адгезію плівок на основі SnO₂ до підкладок забезпечують введенням до складу плівкової композиції склофази (оксидного багатокомпонентного скла). При використанні плівок в якості чутливих елементів газових сенсорів це сприяє зниженню їх функціональних параметрів. Одним із можливих способів підвищення щільності та міцності матеріалів є також застосування нанодисперсних порошків та сумішей порошків різної дисперсності.

У роботі [83] показано, що кераміка, яка отримана при додаванні оксидів марганцю (IV) та міді (II), має кращі фізико-механічні характеристики. Теж саме спостерігалось й при отриманні композитів SnO₂—Fe₂O₃ різного складу в роботі [84]. При легуванні елементами V-ї групи (наприклад, Sb) електрична провідність збільшується в 10³—10⁵ разів [55]. Досить хороші електрофізичні властивості (особливо при високій температурі) забезпечують добавки Sb₂O₃ [85] та V₂O₅ [86]. Атоми трьохвалентного Sb у Sb₂O₃ та п'ятитивалентного V у V₂O₅ в умовах високотемпературного синтезу кераміки заміщують у кристалічній ґратці атоми 4-валентного олова та створюють достатню концентрацію носіїв електричного заряду [87].

Капілярні властивості SnO₂. Будь-які пристрої, що споживають або передають електроенергію, обов'язково мають бути забезпечені електричними контактами. У промисловості електроконтакти широко використовуються, наприклад, у комутаційних апаратах. Найбільше застосування мають електричні контакти на срібній або мідній основах. Такі контакти мають високу електро- та теплопровідність, механічну міцність та зносостійкість [88, 89].

При використанні матеріалів на основі SnO₂ при вирішенні ряду практичних задач потрібен надійний електричний контакт, отримання якого найбільш перспективно методом паяння. Незважаючи на нагальні потреби у з'єднанні матеріалів на основі SnO₂, існує лише декілька поодиноких робіт, в яких досліджуються питання, пов'язані саме зі змочуванням та адгезією металічних розплавів на поверхні діоксиду олова або сполук на його основі. Дані щодо змочування керамічних матеріалів на основі діоксиду олова зібрані до табл. 3.

На рис. 6 наведено дані по змочуванню чистого діоксиду олова (уявна щільність 6,90 г/см³, пористість 0,1%) рідким оловом в атмосфері гелію. З цих результатів випливає, що в інтервалі температур 513—1073 К олово не змочує поверхню SnO₂ (θ > 90 град). Слід також зазначити, що при 513—803 К крайовий кут змочування не змінюється й дорівнює 134 град [90].

Крім того, в роботі [90] авторами розраховано значення роботи адгезії W_a для даної системи, які також графічно представлені на рис. 6 (крива 2). Показано, що зі збільшенням температури W_a досить монотонно зростає. Встановлений авторами роботи [90] характер змін крайових кутів змочування SnO₂ рідким оловом може свідчити про хімічну взаємодію розплав—підкладка. Розрахунок зміни енергії Гіббса для реакції



показав, що ймовірність перебігу такого процесу суттєво залежить від температури експерименту (табл. 4).

При співставленні цих даних з результатами по змочуванню SnO₂ рідким оловом (рис. 6) встановлено певну кореляцію: при позитивних значеннях ΔG реалізується погане змочування, при негативних (тобто при протіканні реакції (1)) — спостерігається поліпшення змочування в системі.

Вивчення змочування SnO₂ рідким сріблом проводили на повітрі. Знайдено, що в інтервалі температур 1234—1303 К крайові кути не змінюються й дорівнюють $72,4 \pm 4,3$ град, тобто $\theta < 90$ град. Це дещо несподіваний результат, оскільки срібло не повинне взаємодіяти з діоксидом олова (ΔG реакцій у вказаному інтервалі температур мають позитивне значення). Можна припустити, що для даної системи крайові кути

Т а б л и ц я 3. Експериментальні результати по змочуванню кераміки SnO₂ різними металічними розплавами

Table 3. Experimental results of wetting of ceramics SnO₂ by different metal melts

Склад підкладки	Склад металічного розплаву	Температура дослідів, К	Крайовий кут змочування, град
Інертне середовище (гелій)			
SnO ₂	Sn	513—803	134 [90]
		1073	108 [90]
		1173	70 [90]
SnO ₂	Cu	1363	133 [90]
		1383	127 [90]
Повітря			
SnO ₂	Ag	1234—1303	$72,4 \pm 4,3$ [90]
		1273	151 [91]
SnO ₂ + In ₂ O ₃	Ag	1723	98 [91]
		1273	153 [91]
SnO ₂ + Bi ₂ O ₃	Ag	1723	124 [91]
		1273	126 [91]
SnO ₂ + Bi ₂ O ₃ + CuO	Ag	1273	70 [91]
		1273	86 [91]
SnO ₂ + 1CuO	Ag	1273	86 [91]
		1273	62 [91]
SnO ₂ + 4CuO	Ag	1273	62 [91]
		1273	121 [91]
SnO ₂ + WO ₃	Ag	1234	96 [90]
		1298	90 [90]
SnO ₂	Ag + 0,1% (мас.) Cu	1234	96 [90]
		1298	90 [90]

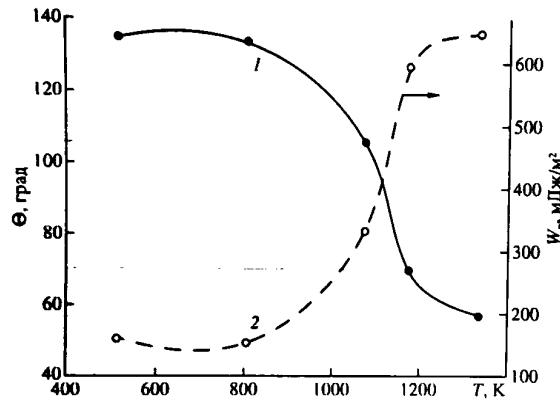


Рис. 6. Вплив температури на крайові кути змочування (1) та на роботу адгезії (2) для системи SnO₂—Sn в середовищі гелію [90]

Fig. 6. Effect of temperature on contact angles (1) and the work of adhesion (2) for the system SnO₂—Sn in helium [90]

Таблиця 4. Залежність ΔG реакції утворення SnO від температури експерименту [90]

Table 4. Temperature dependence of ΔG of formation SnO [90]

T, K	773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573
ΔG , кДж/моль	2,4	1,9	1,3	0,6	-0,08	-0,86	-1,71	-2,26	-3,64

змочування повинні бути більшими за 90 град. Автори роботи, враховуючи дослідження M. Ushio та Y. Sumiyoshi [92] стосовно поведінки системи Ag—Al₂O₃, припускають, що при високих температурах і довгій витримці має місце часткове розчинення в розплаві поверхнево-активних речовин, які у невеликій кількості містилися у використаному в експерименті Al₂O₃ (чистота порошку Al₂O₃ становила 99,5%).

Введення в розплав срібла 0,1% (мас.) міді при змочуванні на повітрі знову призводить до досить несподіваного результату: відбувається збільшення крайових кутів змочування на поверхні кераміки SnO₂ у порівнянні з чистим сріблом на подібних підкладках. В інтервалі температур 1234—1298 K θ для цієї системи змінюються від 96 до 90 град [90]. Автори не змогли пояснити свої результати, зазначивши лише потребу у подальших дослідженнях.

У роботі [93] показано важливість досягнення високого ступеня змочування між керамікою SnO₂ та деякими металічними розплавами

(зокрема, зі срібною матрицею), який може забезпечити кращу продуктивність електричного контакту в багатьох приладах та пристроях на їх основі. Протягом останніх двох десятиліть система Ag—SnO₂, як екологічно чиста контактна пара, поступово замінює токсичні матеріали на основі системи Ag—CdO [94, 95].

Металопереробний завод INMET Інституту кольорових металів (м. Глівіце, Польща) виготовляє контактний матеріал Ag—SnO₂, де токсичний оксид кадмію замінено екологічно безпечним оксидом олова [96]. Проте робоча поверхня контактів такого матеріалу зазнає значного окиснення при довготривалому проходженні струму. На робочій поверхні контакту утворюється шар термостабільного оксиду з високим питомим електроопором, що спричиняє перегрів контакту при тривалому протіканні струму через робочі поверхні [94]. Це знижує надійність та термін служби апаратів [97]. Крім того, SnO₂ сам по собі має більш високу термічну стабільність і тому слабше змочується розплавом срібла, ніж CdO [93]. Як наслідок, контактний матеріал на основі системи Ag—SnO₂ менш зручний для використання при високих температурах, ніж матеріали на основі Ag—CdO. Як правило, високотемпературні властивості матеріалів на основі системи Ag—SnO₂, отриманих пресуванням порошків, можуть бути поліпшені додаванням певних оксидів металів, таких як WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, TeO₂, Fe₂O₃ тощо [93, 98], але це збільшує крихкість матеріалів на основі Ag—SnO₂ й утруднює протікання процесів на практиці. Отже, необхідно розробити нові методи для підвищення змочуваності між Ag і SnO₂ при збереженні хороших властивостей системи Ag—SnO₂ в цілому. За даними, наведеними в роботі [93], як твердість за Віккерсом, так і щільність покриття контактних матеріалів на основі Ag—SnO₂ вище, ніж у непокритих зразків, завдяки тому, що покриття Ag на поверхні SnO₂ збільшує змочуваність між SnO₂-підкладкою та срібною матрицею.

За даними В. М. Денисова для системи Ag—SnO₂ характерно досить непогане змочування ($\theta < 90$ град) [99, 100]. Проведені досить спеціальні експерименти по змочуванню сріблом пористих підкладок SnO₂ (пористість вище 22%) показали, що для системи реалізуються капілярні явища: підкладки SnO₂ повністю просочуються сріблом при температурі плавлення останнього. При цьому утворюється досить міцний шар металокераміки.

Відповідно до даних мікроструктурних досліджень, проведених у роботах [101, 102], на міжфазній границі в системі Ag—SnO₂ утворюється нова складна сполука Ag₂SnO₃.

В роботі [103] проведено низку розрахунків з перших принципів для різних станів поверхні SnO₂, включаючи термодинамічне моделювання дефектів в якості прикладу, а також розглянуто енергетику міжфазної границі системи Ag—SnO₂ в залежності від температури навколишнього середовища і парціального тиску кисню.

Структурні, хімічні та електронні характеристики границь поділу, що утворені Sn та Pb на поверхні (110) SnO₂, проаналізовані в роботі [104]. Відмічається, що при наявності олова різко збільшується поверхнева провідність за рахунок утворення донорних станів у поверхні. Нанесення

на поверхню одного моношару Pd слабо впливало на провідність, в той час як збільшення товщини покриття до 5—10 моношарів сприяло різкому зростанню провідності. При цьому вона набуває металічний характер. Можна припустити, що подібна ситуація спостерігається й у системі Ag—SnO₂.

Застосування

Завдяки своїм унікальним властивостям діоксид олова та тверді розчини на його основі вже зараз знайшли широке практичне використання при створенні різних приладів та пристроїв як науково-технічного, так і побутового призначення. Одним з найважливіших факторів, який зумовлює таке широке застосування SnO₂, є те, що діоксид олова має високу стабільність на повітрі, а також відносно низьку вартість [59].

Властивості поверхні та об'єму SnO₂ (матеріалів, легованих SnO₂) можна розглядати в контексті трьох основних сфер використання [16]. Це, по-перше, використання в якості прозорого провідного оксиду; по-друге — в якості каталізатора окиснення і, по-третє, застосування у вигляді матеріалу твердої речовини газочутливого сенсору. Для першого застосування важливі фізико-хімічні властивості SnO₂ як об'ємного матеріалу, але стан поверхні, наявність дефектів у поверхневому та об'ємному шарах матеріалу також не можна залишати без уваги. Для останніх двох сфер застосування більш важливішу роль відіграє стан поверхні оксидного матеріалу.

Серед найбільш вагомих сфер застосування можна виділити декілька:

Фотоелементи та сонячні комірки з інтегральним провідним прозорим шаром забезпечують можливість виготовлення, зокрема, недорогих сонячних елементів з хорошими робочими характеристиками [65, 105, 106]. Відновлювальні енергетичні системи спроможні заповнити стрімко зростаючі енергетичні потреби без порушення екологічної рівноваги [107, 108].

Загалом, фотоелементи застосовуються для перетворення енергії світла в електричний струм. Якщо використовується енергія, що випромінюється сонцем, то комірка називається “сонячний” елемент [109]. Використання сонячної енергії в якості джерела енергії забезпечує високий економічний ефект від отримання електроенергії [110].

Фотоелектричні елементи вимагають наявності щонайменше одного електрода, який може забезпечити як оптичну прозорість, так й електричну провідність. Прозорий провідний електрод виступає в якості прозорого середовища для більшої частини сонячного спектра. Електрод дозволяє світлу проходити до активного шару нижче (туди, де відбувається генерація носіїв), а також він виступає в якості провідника для зворотного переносу заряду з фотоелектричного елемента. Однак є і деякі інші важливі вимоги для таких прозорих електродів (наприклад, міжфазні властивості, сумісність матеріалів, хімічна стабільність тощо) [110, 111]. У типовому фотоелементі верхній шар складається з прозорого матеріалу — скла або навіть гнучких прозорих полімерів. Далі йде електрод, який складається з шару TCO *n*-типу (або, за потреби, *p*-типу), покритого дуже тонкою плівкою провідного міжфазного матеріалу.

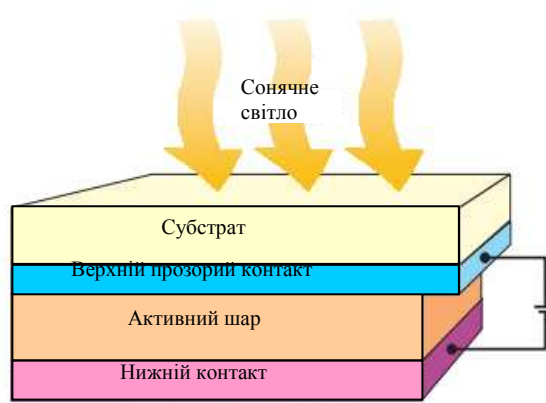


Рис. 7. Схема розташування декількох шарів у типовій сонячній батареї [110]

Fig. 7. A schematically drawing depicting multiple layers in a typical solar cell [110]

З іншого боку розташований ще один електрод p -типу (або n -типу), також вкритий дуже тонкою провідною плівкою. В результаті відбувається n - p -перехід, який і буде активувати поглинаючий шар (суміш донорів та акцепторів), що знаходиться між ними (рис. 7).

Коли світло потрапляє на фотоелемент, його енергія (фотони) іонізує атоми та створює рухливі електронні потоки в комірці, утворюючи електричний струм. Контакти на верхній і нижній частинах комірки відтягують електричний струм для зовнішнього використання в якості енергії. Крім активного шару, потужність також визначається типом і площею електродів, інтенсивністю та довжиною хвилі сонячного світла [110]. При виробництві сонячних батарей термічна стабільність і низька вартість є основними факторами для вибору провідного прозорого матеріалу. Найбільш широко для створення фотоелектричних елементів застосовують матеріал на основі $\text{SnO}_2\text{—F}$. Такий матеріал використовується в комплексі з аморфним кремнієм та телуридом кадмію [111]. Крім того, як показано в роботі [112], шари SnO_2 й TiO_2 з успіхом можуть використовуватися в сонячних елементах на основі Si та InP як антивідбиваюче покриття за рахунок прозорості у видимій області спектра та за відповідних значень коефіцієнтів заломлення ($n = 2,0$ та $1,72\text{—}2,60$ відповідно), що збільшує ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Отже, безпосереднє перетворення енергії випромінювання в електричну за допомогою фотоелектричних перетворювачів є одним із принципових шляхів до вирішення екологічних проблем [113, 114].

Прозорі тепловідбиваючі плівки. Плівки на основі діоксиду олова використовуються для теплоізоляції там, де потрібно безперешкодне пропускання світла. Така плівка, з одного боку, здатна ефективно відбивати інфрачервоне випромінювання подібно до високопровідних

металоподібних матеріалів; а з іншого — вона пропускає світло видимої області спектра подібно до ізоляторів [105].

На основі такої технології виготовляють так звані “розумні” (“smart”) вікна (рис. 8). Вони створюються із скла, що містить глазуруючий матеріал, який контролює кількість пропускання світла через таке скло [115]. Глазур на такому склі — прозорий провідний оксид, частіше за все це оксид індію—олова (ІТО) або оксид цинку, допований алюмінієм (AZO).

Сенсорні панелі. Сенсорні панелі являють собою електронні візуальні зображення, за допомогою яких користувач може керувати пристроєм через дотик до екрану (рис. 9). Подібні панелі використовуються в багатьох пристроях, зокрема в смартфонах, планшетах, навігаційних системах, банкоматах тощо. Довговічність і низька вартість оксиду олова роблять його перспективним для цього використання [111].

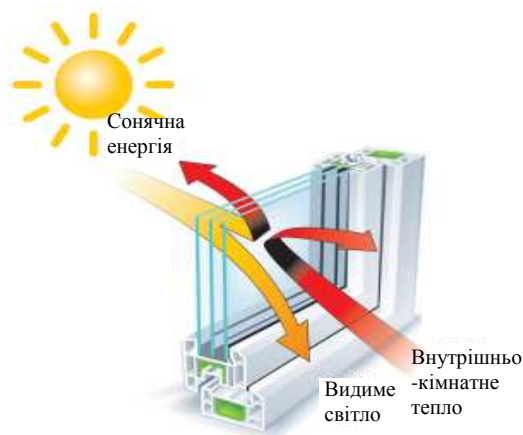


Рис. 8. Схема “розумного” вікна. Покриття з прозорого провідного оксиду може або блокувати або пропускати інфрачервону частину світла, дозволяючи тим самим контролювати кімнатну температуру [110]

Fig. 8. Schematics of a smart window. The TCO coating can either block or allow the IR part of light thereby allowing control over room temperature [110]



Рис. 9. Схема сенсорної панелі [110]

Fig. 9. Schematic of a touch panel [110]

Пласкі екрани (flat panel displays, FPD). Більшість пласких моніторів використовують LCD технології (технології рідкокристалічних дисплеїв), в яких тонкий шар рідкого кристала розташований між двома прозорими провідними пластинами і кожна з цих пластин з'єднана з фільтром поляризатора [110]. Коли неполяризоване світло потрапляє на верхній шар екрану, воно поляризується в одному напрямку та рухається через рідкий кристал, в результаті чого молекули мають вирівнюватися вздовж прикладеного електричного поля. Різні електричні поля, що діють, активують певні різні сегменти рідких кристалів і викликають зміни в дифузії та властивостях поляризованого світла. Отже, сегменти можуть блокувати або не затримувати світло й створювати таким чином зображення, пропускаючи його крізь конкретні сегменти. На дні дисплею світло проходить крізь остаточний поляризаційний фільтр, який обертає його на 90° по відношенню до першого фільтра (рис. 10).

Пласкі екрани використовуються практично для усіх сучасних відео-пристроїв, таких як ноутбуки, планшети, телевізори, різна побутова електроніка тощо. Найбільш широко в якості прозорого провідного оксиду застосовується при створенні пласких екранів матеріал на основі $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ (ITO). Подібний матеріал має низку особливо цікавих для даного використання властивостей, зокрема здатність до травлення, низьку температуру осадження, а також низький опір [111].

Захисні покриття. Нанесення металооксидного покриття на скляну тару помітним чином зменшує коефіцієнт тертя скляних поверхонь, що полегшує переміщення контейнерів через високошвидкісні технологічні лінії. Зараз нанесення таких оксидних покриттів на скляну тару відразу

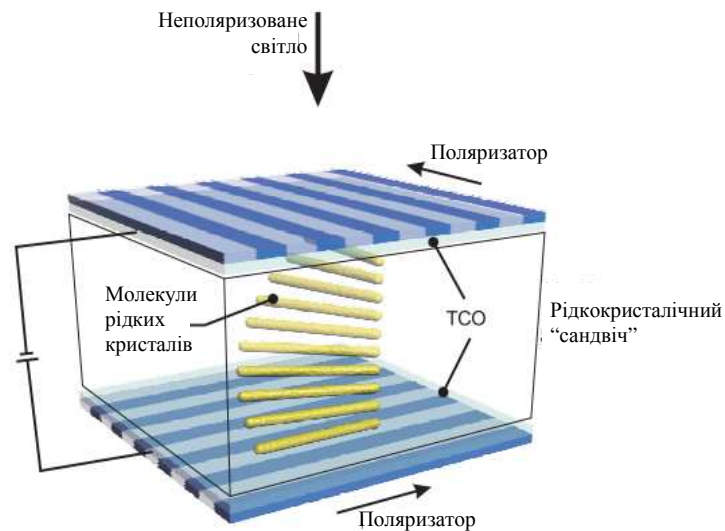


Рис. 10. Схема LCD технології [110]

Fig. 10. Schematic of a LCD technology [110]

після формування стало досить звичайною практикою. Якщо після цього до охолодженого та відпаленого скляного контейнера застосувати певні органічні мастила, то можна отримати цікаві властивості поверхні скла, зокрема стійкість до стирання та здатність до змашування [105].

Використання в космосі. Зростаюче занепокоєння з приводу нерівномірного розподілу електричного заряду на зовнішніх поверхнях штучних орбітальних супутників спонукало до дослідження з підготовки та впровадження електропровідних прозорих покриттів таких об'єктів на основі $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ (ITO). У роботі [105] висловлюється думка, що подібні поверхневі шари будуть виконувати роль температурного контролю обшивки орбітальних станцій та супутників.

Каталізатори окиснення. У хімічній промисловості оксиди часто використовуються в якості допоміжних матеріалів для дисперсних металевих каталізаторів, але вони можуть виявляти каталітичну активність й самі по собі. Крім того, стає все більш очевидним, що активною фазою деяких каталізаторів при окисненні металу насправді є їх оксиди, а не самі чисті метали. Так, наприклад, для окиснення CO було показано, що саме виникнення оксидів Ag [116], Pd [117] і Ru [118] є активною фазою в умовах їх експлуатації. Каталітичний цикл оксидів може включати реакцію поверхневого атому кисню кристалічної ґратки каталізатора з реагентом і навіть заміну такого кисню ґратки на кисень з газової фази наприкінці каталітичного циклу. Для того щоб цей механізм міг діяти, концентрація поверхневого кисню каталізатора повинна легко регулюватися. Це повною мірою відноситься до SnO_2 і може пояснити його придатність в якості каталізатора окиснення [16, 73, 84].

Особлива роль кисню ґратки (здатність ґратки до його накопичення), а також висока швидкість дифузії кисню з глибинних шарів ґратки до поверхні є основою ефективності роботи каталізаторів з діоксиду олова й визначаються особливостями дефектної структури [16].

Сенсорні структури. Газочутливі сенсори на основі структури метал—діелектрик—напівпровідник (МДП) представляють собою конденсатори або транзистори, характеристики яких (повна ємність або граничне напруження) змінюються під дією газу, що аналізується у [119]. Їх робота базується на явищі каталітичної адсорбції деякими металами (або їх сплавами) молекул газу з наступною їх дисоціацією.

Сенсори, чутливими елементами в яких є SnO_2 , можуть знайти широке застосування як унікальні порогові датчики, які реагують на присутність в атмосфері шкідливих для організму людини або небезпечних газів, в тому числі CO, NO, H_2 тощо [16, 33, 43, 119]. Це найбільш прості, надійні та дешеві сенсори. Такі газові сенсори широко використовуються для отримання інформації про стан оточуючого середовища, в наукових дослідженнях і в промисловості — для аналізу складу різних технологічних газових фаз, контролю фізіологічного стану людини, якості продуктів харчування та ін. [43].

Встановлено, що сенсорний ефект мають більшість напівпровідників, однак саме група напівпровідникових оксидів SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 характеризується рекордною газовою чуттєвістю [120]. Хімічні газові сенсори — це пристрої, які перетворюють інформацію про зміну складу газової фази в електричний сигнал [59]. Сенсорний сигнал обумовлений зворотною зміною концентрації носіїв заряду у приповерхневому шарі в результаті перебігу хімічних реакцій на поверхні. Зміна провідності (аналітичний сигнал) може виникати також за рахунок прямого переносу електронної густини між адсорбованими молекулами газу та поверхнею твердого тіла [43]. Отже, фізичні принципи дії напівпровідникових газових сенсорів базуються на високій чутливості електрофізичних властивостей поверхні напівпровідників до складу оточуючої атмосфери. Мікроструктура матеріалів, розміри пор і кристалітів також здійснюють вплив на сенсорні параметри матеріалів [59]. Критичним параметром для ініціювання реакції газу є не концентрація кисню ґратки, а саме наявність хемосорбованого (або іоносорбованого) кисню та інших молекул з чистим електричним зарядом [16].

Однак, як відзначається у роботі [8], широкий спектр власних адсорбційних центрів є основною причиною низької селективності SnO_2 як сенсорного матеріалу. Одним із шляхів збільшення селективності авторами роботи розглядається хімічна модифікація поверхні нанесенням каталітичних добавок. Отримані матеріали представляють собою системи із спряженою електронною структурою, в якій модифікатор повинен забезпечувати специфічність реакційної здатності поверхні матеріалу (функція рецептору), а матриця з діоксиду олова відповідає за перетворення отриманої "хімічної" інформації в електричний сигнал (функція перетворювача).

Вибір модифікуючої домішки може бути зроблений на підставі аналізу властивостей молекул газу, що визначається, та великої кількості експериментальних даних, які були отримані в області гетерогенного каталізу (табл. 5) [121].

Для створення високочутливих датчиків на основі SnO_2 , що здатні працювати за кімнатної температури, часто використовуються гібридні системи (наприклад, одношарові вуглецеві нанотрубки з SnO_2 або SnO_2 — Fe_2O_3 [119]). Також в цій роботі зазначається, що наноструктури на основі SnO_2 можуть застосовуватися для створення біосенсорів. Наприклад, для детекції гібридизації ДНК проводять дослідження спектрів флуоресценції ДНК, які локалізуються на поверхні структур SnO_2 .

Матеріали електротехнічного та іншого призначення. Оксиди металів IVа-групи використовуються у виробництві функціональних матеріалів для електротехнічних пристроїв завдяки тому, що, як правило, вони мають електронну або, у деяких випадках, іонну або змішану провідність [122]. Завдяки потенційним бар'єрам, що виникають на границях зерен, як це зазначають багато дослідників, зокрема А. В. Гапонов та А. Б. Глот [61], кераміка на основі SnO_2 здатна проявляти одночасно властивості варистора та сенсора відносно вологості. Автори також звертають увагу, що відбувається зростання електропровідності матеріалу при збільшенні

Т а б л и ц я 5. Принципи вибору модифікатора при розробці селективного сенсору газу на основі матеріалів SnO₂ [121]

Table 5. Principles of modifier choice at development of selective gas sensor on the basis of SnO₂ [121]

Гази, що визначаються	Компоненти, що модифікують поверхню SnO ₂
<i>Гази-відновники</i> CO, H ₂ , CH ₄	Добавки благородних металів: Pt, Pd, Ru, Rh, Au
Основи Льюїса: NH ₃	Більш кислі, ніж SnO ₂ , оксиди металів: V ₂ O ₅ , MoO ₃ , WO ₃
Складні молекули з різними функціональними групами	Більш основні, ніж SnO ₂ , оксиди металів: Fe ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , La ₂ O ₃
<i>Гази-окисники</i> O ₂ , O ₃ , NO ₂	Електроно-донорні добавки — Sb ₂ O ₅ Добавки благородних металів: Pt, Pd, Ru, Rh, Au

відносної вологості середовища. Це може бути викликане слабким зниженням висоти бар'єрів у вологій атмосфері.

Високоміцні кераміки на основі SnO₂ через високу електропровідність при високих температурах використовуються в якості електродів, що працюють при високих температурах, наприклад для електролізу алюмінію та виробництва скла [73].

Численні дослідження, розглянуті, наприклад, у роботах [97, 106], показали можливість застосування в електричних контактах замість оксиду кадмію оксидів інших металів, серед яких особливу увагу дослідників привертає оксид олова. Композиції срібла з кількістю оксиду олова (SnO₂) 8—10—12% (мас.) в останні роки знаходять все більш широке застосування як контактні матеріали для низьковольтних комутаційних апаратів. Термодинамічні властивості оксиду олова набагато кращі, ніж у оксиду кадмію. Так, SnO₂ стійкий при нагріванні, не розкладається на складові при температурі плавлення. Зона плавлення робочої поверхні дугою досить невисока, оскільки температура кипіння SnO₂ становить близько 2000 К. Крім того, що дуже важливо при порівнянні із CdO, діоксид олова нетоксичний.

Функціонування електротехнічних матеріалів на основі SnO₂ пов'язане з протіканням крізь них електричного струму, що й визначає важливу роль контактів, які підводять струм до напівпровідникової структури [79]. Як матеріали контактів для товстих і тонких плівок на основі діоксиду олова найчастіше використовують Au, Pt, Ag, а також сплави Au—Pt, Ag—Pd [79, 123]. Важливо зазначити, що при застосуванні плівок як чутливого елемента газових сенсорів контакти не лише забезпечують безперешкодне

протікання струму, але й, за думкою деяких авторів (зокрема, в роботі S. Ranka [123]), здійснюють суттєвий вплив на чутливість сенсору до різних газів.

На сьогоднішній день основними типами електроконтактних систем є гетерогенні композиційні матеріали з компонентами, які обмежено розчинні у твердій фазі. Контактна взаємодія SnO_2 з металами, такими як Ag, є технологічно важливою. Подібні інтерфейси представляють собою важливу групу композиційних матеріалів й однозначно характеризуються як підвищеною міцністю, так і високою термічною (електричною) провідністю при підвищених температурах [103]. Найбільші об'єми промислового виробництва електроконтактної продукції приходяться на системи Ag—CdO, Ag— SnO_2 , Ag—Ni, Ag—W (WC) [124]. Типові приклади складів та якісна оцінка робочих властивостей наведені в табл. 6, типові приклади застосування матеріалів до різних типів апаратів зведені в табл. 7.

Для розривних електроконтактів, основою яких є срібло, в якості функціональної добавки, що надає контактам високий рівень службових властивостей, часто використовуються оксиди металів. Контакти з додаванням 12% SnO_2 або $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ (Bi_2O_3 , WO_3 , MoO_3) відомі досить давно, вони відповідають екологічним вимогам, їх вивчення досить інтенсивно продовжується і сьогодні [124]. Показано, що контакти Ag— SnO_2 мають непогані ерозійні характеристики та у деяких сферах їх застосування цілком замінюють кадмієві.

У роботі [125] представлено дані, що стосуються струмового діапазону застосування сріблооксидних композицій: Ag—CdO — 50—3000 А; Ag— SnO_2 — 500—3000 А; Ag—ZnO — 3000—5000 А.

Т а б л и ц я 6. Типові приклади та електроконтактні властивості композиційних матеріалів на основі Ag [124]

Table 6. Typical examples and electric-contact properties of Ag-based composite materials [124]

Типові состави	Основні властивості				
	Стійкість проти зварювання	Контактний опір	Ерозійна стійкість	Рухливість дуги	Дугогасильні властивості
Ag—10CdO	з	в	з	в	в
Ag—15CdO	в	в	в	з	в
Ag—12 SnO_2 In $_2$ O $_3$	в	п	в	з	з
Ag—12 SnO_2 Bi $_2$ O $_3$	в	п	в	з	з
Ag—12 SnO_3 WO $_3$	в	з	в	з	з
Ag—12 SnO_2 MoO $_2$	в	в	в	з	з
Ag—8ZnO	в	п	в	з	з

Примітка: в — відмінно; з — задовільно; п — погане.

Т а б л и ц я 7. Типові приклади застосування контактних матеріалів до різних типів низьковольтних апаратів [124]

Т а б л і е 7. Typical examples of application of contact materials for different types of low-voltage devices [124]

Галузь застосування	Тривалий струм	Перериваємий струм	Матеріал
Реле та допоміжні контакти	≤ 10 А	≤ 100 А	Ag, AgCu (3—10Cu) AgCdO (10—15CdO)
Контактори	> 10 А	> 150 А—10 кА	AgCdO (10—15CdO) AgSnO ₂ (8—12SnO ₂)
Комутаційні вимикачі для житлових приміщень	≤ 30 А	≤ 10 кА	AgCdO (10—15CdO) AgZnO (8—10ZnO) AgSnO ₂ (8—12SnO ₂)
Автоматичні вимикачі (європейські стандарти)	≤ 63 А	≤ 10 кА > 10 кА	AgCdO (10—15CdO) AgSnO ₂ (10—12SnO ₂) AgZnO (8ZnO)

Як відмічає И. Б. Бондаренко, оксиди деяких металів (SnO₂, Sb₂O₃, ZnO) можуть використовуватися в якості струмопровідного елемента в металооксидних резисторах [126]. Найбільше застосування знайшли резистори на основі саме діоксиду олова. Особливостями металооксидних резисторів є більш міцний контакт з основою, підвищена термостійкість, стійкість до впливу кислот та лугів, а також невисокий температурний коефіцієнт опору.

Діоксид олова є дуже популярним при виготовленні анодів великої ємності для літій-іонних батарей (LIBS) [29].

Рябцев С. В. та ін. в роботі [127] вивчали властивості діоксиду олова в якості основи для створення мемристорів — електронних пристроїв резистивного типу, які мають гістерезисну нелінійну вольт-амперну характеристику. Вони є одними з ключових компонентів обчислювальної техніки, елементами твердотільної енергонезалежної пам'яті, що підлягає перезапису [127]. Переважну більшість досліджень мемристорного ефекту проведено на оксидних матеріалах, зокрема на нестехіометричному оксиді титану. Властивості перемикача зумовлені міграцією кисневих вакансій під дією електричного поля. Велику роль у функціонуванні мемристорів відіграють металічні контакти до оксиду. Мемристорний ефект може виникати завдяки зміні характеристик бар'єру Шоттки на границі метал—напівпровідник, що забезпечується міграцією в електричному полі заряджених кисневих вакансій до міжфазної границі. Маючи здатність досить легко утворювати кисневі вакансії, діоксид олова є перспективним матеріалом для такого застосування [127].

Висновки

Унікальність поєднання будови діоксиду олова та його фізико-хімічних властивостей робить матеріали на основі SnO₂ цікавими об'єктами як для фундаментальних досліджень, так і для різноманітних технологічних застосувань.

Але, як показав аналіз літературних джерел, наявний рівень вивчення капілярних і адгезійних властивостей діоксиду олова є недостатнім для розуміння багатьох процесів, що відбуваються на його поверхні при контакті з металічними розплавами.

Отже, для встановлення закономірностей перебігу капілярних процесів, що відбуваються у міжфазовій області розплавлений метал—SnO₂, є перспективним дослідження таких систем в різних умовах (повітря, вакуум, гелій тощо), при різних температурних режимах. Зважаючи на властивість SnO₂ при нагріванні втрачати кисень (з утворенням заряджених кисневих дефектів), цікаво дослідити вплив стехіометрії на змочування в інертному та вакуумному середовищах.

Завдяки тому, що на сьогоднішній день керамічні матеріали на основі діоксиду олова досить активно використовуються в електричних та електронних приладах різного призначення, існує потреба в розробці або удосконаленні методів з'єднання-паяння до них електродів. Отже, було б цікаво продовжити такі дослідження з метою розробки нових більш ефективних припоїв та технологічних режимів паяння, враховуючи особливості даного оксидного матеріалу.

РЕЗЮМЕ. Представлен обзор литературы и проведен анализ имеющихся данных, касающихся основных параметров диоксида олова (SnO₂), его физико-химических свойств и наиболее важных сфер применения. Рассмотрены перспективы дальнейших исследований капиллярных и адгезионных свойств керамических материалов на основе SnO₂.

Ключевые слова: диоксид олова, рутил, нестехиометрия, физико-химические свойства, смачивание.

1. *Філевська Л. М.* Отримання та властивості тонких наноструктурованих плівок двоокису олова / [Л. М. Філевська, В. А. Сминтина, Ю. М. Анісімов та ін.] // *Наук. вісник Чернівецького ун-та.* — 2005. — Вип. 237. Фізика. Електроніка. — С. 72—76.
2. *Granqvist C. G.* Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* — 2007. — **91**, No. 17. — P. 1529—1598.
3. *Dawar A. L.* Semiconducting transparent thin films: their properties and application / A. L. Dawar, J. C. Joshi // *J. Mater. Sci.* — 1984. — **19**. — P. 1—23.
4. *Гаськов А. М.* Влияние меди на сенсорные свойства поликристаллических пленок SnO₂ / [А. М. Гаськов, Л. И. Рябова, М. Лабо и др.] // *Журн. неорган. химии.* — 1996. — **41**, № 6. — С. 989—997.

5. Семикина Т. В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники / Т. В. Семикина, В. Н. Комащенко, Л. Н. Шмырева // Электроника и связь. — 2010. — Тематич. вып. № 3 “Электроника и нанотехнологии”. — С. 20—28.
6. Kawazoe H. P-type electrical conduction in delafossite CuAlO_2 thin films / [H. Kawazoe, M. Yasukawa, T. Tahisawa et al.] // Nature. — 1997. — **389**. — P. 939—942.
7. *Thin film solar cells: fabrication, characterization, and application* / Ed. by J. Poortmans, V. Archipov. — John Wiley and Sons Inc., 2007. — 504 p.
8. Румянцева М. Н. Химическое модифицирование нанопорошков диоксида олова для селективных газовых сенсоров / М. Н. Румянцева, А. М. Гаськов // IV Всерос. конф. по наноматериалам НАНО — 2011, 01—04 марта 2011 г. — Москва: ИМЕТ РАН, 2011.
9. Hosono H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: materials and device application // Thin Solid Films. — 2007. — **515**, No. 15. — P. 6000—6014.
10. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes // Semicond. Sci. Technol. — 2005. — **20**, No. 4. — P. S35—S44.
11. Bädeker K. Über die elektrische leitfähigkeit und die thermoelektrischekraft einiger schwermetallverbindungen // Ann. Phys. Publ. — 1907. — **22**. — 749 p.
12. Bolzan A. Structural studies of rutile-type metal dioxides / [A. Bolzan, C. Fong, B. Kennedy et al.] // Acta Crystallogr. — 1997. — **B53**. — P. 373—380.
13. Qin G. Q. Structural, electronic and optical properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ / [G. Q. Qin, D. C. Li, Z. W. Chen et al.] // Comp. Mater. Sci. — 2009. — **46**, No. 2. — P. 418—424.
14. Миронюк І. Ф. Будова та морфологія частинок SnO_2 , одержаних пірогенним і рідкофазним методами / [І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, В. О. Коцюбинський та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. — 2011. — **12**, № 1. — С. 174—181.
15. Floriano E. A. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO_2 thin films / [E. A. Floriano, L. V. de Andrade Scalvi, J. R. Sambrano et al.] // Mater. Res. — 2010. — **13**, No. 4. — P. 437—443.
16. Batzill M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // Prog. Surf. Sci. — 2005. — **79**. — P. 47—154.
17. Wager J. F. Transparent electronics // Science. — 2003. — **300**, No. 5623. — P. 1245—1246.
18. Presley R. E. Tin oxide transparent thin-film transistors / [R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park et al.] // J. Phys. D Appl. Phys. — 2004. — **37**. — P. 2810—2813.
19. Chang S. C. Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements // J. Vac. Sci. Technol. — 1980. — **17**. — P. 366—369.

20. *Batzill M.* Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂ // *Sensors*. — 2006. — **6**, No. 10. — P. 1345—1366.
21. *Batzill M.* Oxygen chemistry of a gas sensing material: SnO₂ (101) / M. Batzill, A. M. Chaka, U. Diebold // *Europhys. Lett.* — 2004. — **65**. — P. 61—65.
22. *Batzill M.* Gas phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100), and (101) single crystal surfaces: structure, composition, and electronic properties / [M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2005. — **72**. — P. 165414-1—165414-20.
23. *Liu G.* Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO₂ sheets with dominant (001) facets // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**. — P. 21784—21788.
24. *Li N.* Effects of oxygen vacancies on the electrochemical performance of tin oxide / [N. Li, K. Du, G. Liu et al.] // *J. Mater. Chem. A*. — 2013. — **1**. — P. 1536—1539.
25. *Haruta M.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide / [M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi et al.] // *J. Catal.* — 1989. — **115**. — P. 301—309.
26. *Ahn C. H.* Electric field effect in correlated oxide systems / C. H. Ahn, J.-M. Triscone, J. Mannhart // *Nature*. — 2004. — **424**. — P. 1015—1018.
27. *Heller A.* Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films // *Acc. Chem. Res.* — 1995. — **28**, No. 12. — P. 503—508.
28. *Luo J. Y.* The effect of oxygen vacancies on the structure and electrochemistry of LiTi₂(PO₄)₃ for lithium-ion batteries: A combined experimental and theoretical study / [J. Y. Luo, L. J. Chen, Y. Y. Zhao et al.] // *J. Power Sources*. — 2009. — **194**, No. 2. — P. 1075—1080.
29. *Shin J. Y.* Oxygen-deficient TiO_{2-δ} nanoparticles via hydrogen reduction for high rate capability lithium batteries / J. Y. Shin, J. H. Joo, D. Samuelis // *J. Chem. Mater.* — 2012. — **24**. — P. 543—551.
30. *Kiliç C.* Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂ / C. Kiliç, A. Zunger // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — **88**, No. 9. — P. 095501-1—095501-5.
31. *Cox D. F.* Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110)-1×1 surface / D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik // *Phys. Rev. B*. — 1988. — **38**, No. 3. — P. 2072—2083.
32. *Robertson J.* Defect levels of SnO₂ // *Ibid.* — 1984. — **30**, No. 6. — P. 3520—3522.
33. *Громов В. Ф.* Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей / [В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Т. В. Бельшева и др.] // *Рос. Хим. журн.* — 2008. — **LII**, № 5. — С. 80—87.
34. *Gordon R. G.* Criteria for choosing transparent conductors // *MRS Bull.* — 2000. — **25**. — P. 52—57.
35. *Godinho K. G.* Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂ / K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**. — P. 439—448.

36. *Houston J. E.* Photoelectronic analysis of imperfections in grown. Stannic oxide single crystals / J. E. Houston, E. E. Kohne // *J. Appl. Phys.* — 1965. — **36**. — P. 3931—3938.
37. *Дышель Д. Е.* Механизм образования кислородных вакансий в легированном сурьмой диоксиде олова // *Неорган. материалы.* — 1996. — **32**, № 1. — С. 59—62.
38. *Marley J. A.* Electrical properties of stannic oxide single crystals / J. A. Marley, R. C. Dockerty // *Phys. Rev.* — 1965. — **140** (1A). — P. 304—310.
39. *Rudolph J.* Zur Frage des leitungs mechanismus oxidischer halbleiter bei höheren temperaturen // *Techn. Wis. Abhandl. Osram.* — 1963. — **2**. — P. 86—99.
40. *Кофстад П.* Отклонения от стехиометрии и электропроводность в простых окислах металлов. — М. : Мир, 1975. — 396 с.
41. *Богданов К. П.* Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова / [К. П. Богданов, Д. Ц. Дмитриев, О. Ф. Луцкая и др.] // *Физика и техника полупроводников.* — 1998. — **32**, № 10. — С. 1158—1160.
42. *Koinuma H.* Nonstoichiometry and defect equilibrium in SnO₂ / [H. Koinuma, J. Shimoyama, J. Mizusaki et al.] // *Internat. conf. of Solid State Devices and Materials*, 1986. — P. 763—764.
43. *Кривецкий В. В.* Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров / В. В. Кривецкий, М. Н. Румянцева, А. М. Гаськов // *Успехи химии.* — 2013. — **82**, № 10. — С. 917—941.
44. *Gercher V. A.* Oxygen-vacancy-controlled chemistry on a metal oxide surface: methanol dissociation and oxidation on SnO₂ (110) / V. A. Gercher, D. F. Cox, J.-M. Themlin // *Surf. Sci.* — 1994. — **306**, No. 3. — P. 279—293.
45. *Manassidis I.* The structure of the stoichiometric and reduced SnO₂ (110) surface / [I. Manassidis, J. Goniakowski, L. N. Kantorovich et al.] // *Ibid.* — 1995. — **339**. — P. 258—271.
46. *Erickson J.* Surface conductivity changes in SnO₂ (110): Effects of oxygen / J. Erickson, S. Semanchik // *Ibid.* — 1987. — **187**, No. 2—3. — P. L658—L668.
47. *Fonstad C. G.* Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals / C. G. Fonstad, R. H. Rediker // *J. Appl. Phys.* — 1971. — **42**, No. 7. — P. 2911—2918.
48. *Samson S.* Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals / S. Samson, C. G. Fonstad // *Ibid.* — 1973. — **44**, No. 10. — P. 4618—4621.
49. *Cox D. F.* Structural and electronic-properties of clean and water dosed SnO₂(110) / D. F. Cox, S. Semancik, P. D. Szuromi // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 1986. — **4**. — P. 627—628.
50. *Cox D. F.* Surface-properties of clean and gas-dosed SnO₂(110) / [D. F. Cox, T. B. Fryberger, J. W. Erickson et al.] // *Ibid.* — 1988. — **5**. — P. 1170—1171.

51. *Semancik S.* Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide / S. Semancik, D. F. Cox // *Sensors and Actuators*. — 1987. — **12**, No. 2. — P. 101—106.
52. *Cox P. A.* Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: A study by electron spectroscopy / [D. F. Cox, R. G. Egdell, C. Harding et al.] // *Surf. Sci.* — 1982. — **123**, No. 2—3. — P. 178—203.
53. *Egdell R. G.* Oxygen deficient SnO₂ (110) and TiO₂ (110) – a comparative study by photoemission / R. G. Egdell, S. Erickson, W. R. Flavell // *Solid State Comm.* — 1986. — **60**. — P. 835—838.
54. *Robertson J.* Defect levels of SnO₂ // *Phys. Rev. B*. — 1984. — **30**, No. 6. — P. 3520—3522.
55. *Химическая энциклопедия*: в 5 т. — М. : Научное изд-во “Большая российская энциклопедия”, 1992. — Т. 3. — 846 с.
56. *Физико-химические свойства окислов* / Под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1978. — 472 с.
57. *Mi Y.* Electronic structures and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃ / Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1999. — **38**. — P. 3453—3458.
58. *Hartnagel H. L.* Semiconducting transparent thin films / [H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain et al.] — Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995. — 244 p.
59. *Румянцева М. Н.* Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова: Автореф. дис. ... док-ра хим. наук. — М., 2009. — 14 с.
60. *Вайнштейн В. М.* Широкозонные окисные полупроводники / В. М. Вайнштейн, В. И. Фистуль // *Итоги науки и техники. Сер.: Электроника и ее применения*. — 1973. — **108**, № 4. — 125 с.
61. *Гапонов А. В.* Варисторные свойства керамики SnO₂—Co₃O₄—Nb₂O₅—Cr₂O₃—CuO, спеченной при различных температурах / А. В. Гапонов, А. Б. Глот // *Вестник Днепропетровского ун-та. Сер. : Физика. Радиоэлектроника*. — 2008. — **16**, № 2. — С. 119—124.
62. *Giani E.* A study of SnO₂ thin films formed by sputtering and by anodizing / E. Giani, R. Kelly // *J. Electrochem. Soc.* — 1974. — **121**, No. 3. — P. 394—399.
63. *Senguttuvan T. D.* Sol-gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors / T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra // *Thin Solid Films*. — 1996. — **289**. — P. 22—28.
64. *Diaz-Flores L. I.* Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process / [L. I. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan et al.] // *J. Phys. Chem. Solids*. — 2003. — **64**. — P. 1037—1042.
65. *Швець С. Я.* Електричні та оптичні властивості плівок SnO₂:F, отриманих методом пульверизації / С. Я. Швець, С. Л. Хрипко, С. І. Зубко // *Вісник СумДУ. Сер. : Фізика, математика, механіка*. — 2008. — № 1. — С. 129—135.
66. *Wagner J. F.* Transparent electronics / J. F. Wagner, D. A. Keszler, R. E. Presley // *Springer Science+Business Media, LLC*, 2008. — 217 p.

67. *Glott A. B.* Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics / A. B. Glot, I. A. Skuratovsky // *Mater. Chem. Phys.* — 2006. — **99**, No. 2—3. — P. 487—493.
68. *Santosh P. N.* Chemical synthesis of a new tin dioxide based (SnO₂ : Co, Al, Nb) varistor / P. N. Santosh, H. S. Potdar, S. K. Date // *J. Mater. Res.* — 1997. — **12**. — P. 326—328.
69. *Pianaro S. A.* Microstructure and electrical properties of a SnO₂ based varistor / [S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela] // *Ceram. Internat.* — 1999. — **25**. — P. 1—6.
70. *Tiwary M.* Enhancement of PL in Er doped AgSiO₂ nanocomposite thin film SnO₂: A post annealing study / [M. Tiwary, K. Singh, S. Annapoorni et al.] // *Vacuum.* — 2011. — **85**. — P. 806—809.
71. *Schuchardt A.* Three-dimensional aerographite-GaN hybrid networks: Single step fabrication of porous and mechanically flexible materials for multifunctional applications / [A. Schuchardt, T. Braniste, Y. K. Mishra et al.] // *Nature-Scientific Reports.* — 2015. — **5**. — P. 8839—8920.
72. *Chowdhuri M.* Correlation between oxygen partial pressure and properties of pulsed laser deposited SnO₂/Fe₂O₃ composite films / M. Chowdhuri, S. K. Sharma, R. J. Chaudhary // *Adv. Mater. Lett.* — 2015. — **6**, No. 10. — P. 930—934.
73. *Добромыслов С. С.* Особенности физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств керамических полупроводниковых материалов на основе SnO₂ с добавками MoS₂ и CuO / [С. С. Добромыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин и др.] // *Вестник СибГАУ им. ак. М. Ф. Решетнева.* — 2012. — **41**, вып. 1. — С. 118—122.
74. *Cerri J. A.* Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide / [J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvêa et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1996. — **79**, No. 3. — P. 799—804.
75. *Добромыслов С. С.* Влияние легирующих добавок Sb и V на электронную структуру диоксида олова / [С. С. Добромыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин и др.] // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического ун-та им. ак. М. Ф. Решетнева.* — 2012. — № 4. — С. 154—158.
76. *Ninstro D.* Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO₂-based ceramics / [D. Ninstro, G. Fabbri, G. C. Celotti et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2003. — **38**. — P. 2727—2742.
77. *Fan J.* Semiconducting densified SnO₂-ceramics obtained by a novel sintering technique / [J. Fan, H. Zhao, Y. Xi et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2004. — **24**. — P. 1049—1052.
78. *Гончар А. Г.* Влияние баротермической обработки на свойства легированного сурьмой диоксида олова / [А. Г. Гончар, Б. М. Рудь, А. И. Быков и др.] // *Порошковая металлургия.* — 2012. — № 3/4. — С. 82—89.
79. *Гончар А. Г.* Влияние материала токопроводящих контактов на электрические свойства толстых пленок на основе диоксида олова /

- [А. Г. Гончар, Б. М. Рудь, Н. И. Симан и др.] // Порошковая металлургия. — 2015. — № 3/4. — С. 97—105.
80. *Chen Y.* SnO₂-modified MnO₂ electrode materials for electrochemical capacitor / [Y. Chen, P. He, P. Huang et al.] // ECS Transactions. — 2010. — **28**, No. 8. — P. 107—115.
 81. *Varela J. A.* Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics / [J. A. Varela, J. A. Cerri, E. R. Leite et al.] // Ceram. Internat. — 1999. — **25**. — P. 253—256.
 82. *Добросмыслов С. С.* Исследование физико-механических и электрофизических свойств электропроводящих огнеупорных керамик на основе SnO₂—Sb₂O₃—CuO / [С. С. Добросмыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 6. — С. 7—10.
 83. *Добросмыслов С. С.* Особенности физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств керамических полупроводниковых материалов на основе SnO₂ с добавками MnO₂ и CuO / [С. С. Добросмыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин и др.] // Вестник СибГАУ. — 2012. — **41**, вып. 1. — С. 118—122.
 84. *Zhou W.* Epitaxial growth of branched α-Fe₂O₃/SnO₂ nanoheterostructure with improved lithium-ion battery performance / [W. Zhou, C. Cheng, J. Liu et al.] // Adv. Funct. Mater. — 2011. — **21**. — P. 2439—2445.
 85. *Ciorcero J. R.* Influence of the concentration of Sb₂O₃ on the electrical properties of SnO₂ varistors / [J. R. Ciorcero, S. A. Pianaro, G. Bacci et al.] // J. Mater. Sci. : Materials Electron. — 2011. — **22**. — P. 679—683.
 86. *Mahipal R. B.* Study of tin dioxide and antimony tetroxide supported vanadium oxide catalysts by solid-state 51V and ¹H NMR technique / R. B. Mahipal, V. M. Mastikhi // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. — 1992. — **1**. — P. 245—249.
 87. *Галахов Ф. Я.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Ф. Я. Галахов, А. К. Шервинская, М. А. Петрова. — Л. : Наука, 1987. — Т. 3. — 116 с.
 88. *Леванькова А. А.* Сопроотивление электроконтактных композитов Ag—SnO₂ / А. А. Леванькова, А. В. Сидорак // Электронный ресурс: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/thesis/s003/s003-014.pdf>
 89. *Иванов В. В.* Физико-химические основы технологии и материаловедение порошковых электроконтактных композитов. — Красноярск : ИПЦ КГТУ, 2002. — 234 с.
 90. *Денисов В. М.* Смачивание керамик на основе SnO₂ некоторыми металлами / [В. М. Денисов, Л. Т. Антонова, В. П. Ченцов и др.] // Расплавы. — 2008. — № 1. — С. 3—7.
 91. *Ommer M.* Wetting phenomena in Ag-based contact materials / [M. Ommer, U. E. Klotz, I. Fallheier et al.] // VI Internat. conf. High Temperature Capillarity, Athens, 2009. — P. 158.
 92. *Ushio M.* The wetting of an alumina substrate by liquid silver / M. Ushio, Y. Sumiyoshi // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1987. — **60**, No. 6. — P. 2041—2045.

93. *Liu X. M.* Effect of coating process on the characteristics of Ag—SnO₂ contact materials / [X. M. Liu, S. L. Wu, P. K. Chu et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2006. — **98**. — P. 477—480.
94. *Радько І. П.* Обґрунтування вибору інгредієнтів композиційного матеріалу для екологічно безпечних контакт-деталей електричних апаратів та технологія їх виготовлення // Електронний ресурс: http://khntusg.com.ua/files/sbornik/vestnik_101/sz_03_101_3.pdf
95. *Афонин М. П.* Слои наработки при эксплуатации контактов из композиции серебро-оксид кадмия // Электрические контакты и электроды. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — С. 119—125.
96. *Global brazing solutions* // Електронний ресурс: <http://www.inmet.gliwice.pl>.
97. *Кохановський В. О.* Дослідження електроерозійної стійкості контакт-деталей з підвищеною екологічною безпечністю // Електротехніка і електромеханіка. — 2009. — № 5. — С. 25—27.
98. *Gengenbach B.* Investigation on the switching behavior of Ag—SnO₂ materials in commercial contactors / [B. Gengenbach, U. Mayer, R. Michal et al.] // IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol. — 1985. — **8**. — P. 58—63.
99. *Денисов В. М.* Окисление жидких сплавов олова с серебром / В. М. Денисов, Л. Т. Антонова, Ю. С. Талашманова // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2007. — № 6. — С. 48—50.
100. *Денисова Л. Т.* О катастрофическом окислении расплавов Ag—Sn / [Л. Т. Денисова, В. С. Биронт, В. М. Денисов и др.] // J. Siberian Federal University : Engineering and Technologies. — 2009. — No. 3. — P. 283—293.
101. *Linke C.* Über Ag₂SnO₃, das erste silberstannat / C. Linke, M. Jansen // Z. anorg. Allg. Chem. — 1997. — **B623**. — P. 1441—1446.
102. *Feng J.* Theoretical study on the stability and electronic property of Ag₂SnO₃ / J. Feng, B. Xiao, J. C. Chen et al. // Solid State Sci. — 2009. — No. 11. — P. 259—264.
103. *Jiang Y.* First-principles thermodynamics of metal-oxide surfaces and interfaces: A case study review / Y. Jiang, C.-H. Xu, G.-Q. Lan // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2013. — **23**. — P. 180—192.
104. *Erackson J. W.* Metal/semiconductor interfaces on SnO₂ (110) / J. W. Erackson, T. B. Fryberger, S. Semancik // J. Vac. Sci. and Technol. A. — 1988. — **6**, No. 3. — P. 1593—1598.
105. *Gagara L.* Photovoltaic converters of solar energy on the base of SIS structures / [L. Gagara, L. Gorcheac, C. Radu et al.] // Proc. Internat. Conf. "Euro-Sun 96", Munchen, 1996. — **2**. — P. 665—669.
106. *Lewis B. G.* Applications and processing of transparent conducting oxides / B. G. Lewis, D. C. Paine // MRS Bull. — 2000. — **25**, No. 8. — P. 22—27.
107. *Хрипко С. Л.* Властивості тонких прозорих плівок SnO₂:Sb // Журн. нано- і електронної фізики. — 2009. — **1**, № 1. — С. 104—111.
108. *Лабейш В. Г.* Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. — С.-Пб. : СЗГУ, 2003. — 80 с.

109. Башмаков И. А. Формирование наноструктурированных поликристаллических пленок SnO₂ / И. А. Башмаков, Т. А. Довженко, В. К. Ксенович // Электронный ресурс: http://www.physics.by/e107_files/mono/1book2009_pdf/2st_14.pdf
110. Amini M. First-principles study of defects in transparent conducting oxide materials // Электронный ресурс: <http://www.cmt.ua.ac.be/ua/Thesis-Final-Amini.pdf>
111. Major S. Transparent conductors – a status review / S. Major, K. L. Chopra, D. K. Pandya // Thin Solid Films. — 1983. — **102**, No. 1. — P. 1—46.
112. Берсирова О. Л. Тонкие пленки оксидов титана и олова и полупроводниковые структуры на их основе, полученные пиролитической пульверизацией: изготовление, характеристика и коррозионные свойства / [О. Л. Берсирова, Л. И. Брук, А. И. Дикусар и др.] // Электронная обработка материалов. — 2007. — № 6. — С. 40—49.
113. Dodrzanski L. A. Comparison of electrical characteristics of silicon solar cells / [L. A. Dodrzanski, L. Wosinska, B. Dolzanska et al.] // J. Ach. Mater. Manufac. Eng. — 2006. — **18**, No. 1—2. — P. 215—218.
114. Базык А. И. Пути повышения экономической эффективности наземных солнечных станций / [А. И. Базык, Е. П. Зайцев, А. А. Литвин и др.] // Нові технології. Науковий вісник КУЕІТУ. — 2006. — **12**, № 2. — С. 138—142.
115. Lewis B. G. Applications and processing of transparent conducting oxides / B. G. Lewis, D. C. Paine // MRS Bull. — 2000. — **25**, No. 8. — P. 22—27.
116. Li W.-X. Insights into the function of silver as an oxidation catalyst by ab initio atomistic thermodynamics / W.-X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler // Phys. Rev. B. — 2003. — **68**. — P. 165412—165419.
117. Hendriksen B. L. M. Oscillatory CO oxidation on Pd (100) studied with in situ scanning tunneling microscopy / B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, J. W. M. Frenken // Surf. Sci. — 2004. — **552**, No. 1. — P. 229—242.
118. Over H. Catalytic CO oxidation over ruthenium—bridging the pressure gap / H. Over, M. Muhler // Prog. Surf. Sci. — 2003. — **72**. — P. 3—17.
119. Zhang Y. Control of catalytic reactions at the surface of a metal oxide nanowire by manipulating electron density inside it / [Y. Zhang, A. Kolmakov, S. Chretien et al.] // Nano Lett. — 2004. — **4**. — P. 403—407.
120. Williams D. E. Conduction and gas response of semiconductor gas sensor // Solid State Gas Sensors, 1987. — P. 71—121.
121. Румянцева М. Н. Нанокompозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров / [М. Н. Румянцева, В. В. Коваленко, А. М. Гаськов и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 2007. — **LI**, № 6. — С. 61—70.
122. Васильев Р. Б. Исследование электрохимических характеристик ультрадисперсной керамики на основе оксида олова методом

- спектроскопии импеданса / Р. Б. Васильев, Д. В. Вохмянина. — М. : МГУ, 2011. — 15 с.
123. Ranka S. Impact of the electrode material on SnO₂ thin film sensor performance: influence on oxygen adsorption / S. Ranka, S. Hafnera, N. Barsana, U. Weimara // *Procedia Engin.* — 2012. — **47**. — P. 514—517.
124. Денисова Л. Т. Применение серебра (обзор) / [Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов и др.] // *J. Siberian Federal University : Engineering and Technologies.* — 2009. — No. 2. — P. 250—277.
125. Schroder K. H. Silver-metal oxides as contact materials // *IEEE Trans. CHMT.* — 1987. — **10**. — P. 127—134.
126. Бондаренко И. Б. Электрорадиоэлементы. Ч. 1. Резисторы. — С.-Пб : СПб НИУ ИТМО, 2012. — 108 с.
127. Рябцев С. В. Мемристорный эффект в сэндвич-структуре на основе оксида олова / [С. В. Рябцев, А. Е. Попов, Ф. М. Чернышов и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы.* — 2012. — **14**, № 4. — С. 456—459.

Надійшла 21.12.15

Sydorenko T. V., Poluyanskaya V. V.

Tin dioxide: structure, properties, applications and perspective of further study of capillary properties (Review)

This literature review contains information about the main parameters of tin dioxide (SnO₂), its structure, physical and chemical properties and the most important applications. The perspective of further studies of capillary and adhesive properties of ceramic materials based on SnO₂ also considered.

Keywords: *tin dioxide, rutile, non-stoichiometry, physical and chemical properties, wetting.*