

ОБЗОР

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ СТАННАТА ЦИНКА

© 2019 г. С. С. Налимова¹, *, А. И. Максимов¹, Л. Б. Матюшкин¹, В. А. Мошников¹¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова-Ленина, Россия 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

*e-mail: sskarpova@list.ru

Поступила в редакцию 22.03.18 г.

После доработки 04.03.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

В работе приведен обзор публикаций, отражающих современное состояние исследований в области синтеза и применения станната цинка. Приведены данные о кристаллических модификациях $ZnSnO_3$ и рассмотрены основные области применения станната цинка. Показаны возможности различных методов синтеза, таких как химическое осаждение из паровой фазы, реакции под высоким давлением, гидротермальный синтез, реакции ионного обмена и твердофазными реакциями, метод соосаждения, золь-гель метод.

Ключевые слова: станнат цинка $ZnSnO_3$, ортостаннат цинка Zn_2SnO_4 , оксиды, химическое осаждение из паровой фазы, реакции под высоким давлением, гидротермальный синтез, реакции ионного обмена, твердофазные реакции, метод соосаждения, золь-гель метод

DOI: 10.1134/S0132665119040097

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные полупроводниковые оксиды ZnO и SnO_2 представляют интерес для фотокатализа, солнечной энергетики, газовой сенсорики и др. [1–6]. Исследования показали, что смешанные оксидные полупроводники, такие как $ZnO-SnO_2$, могут иметь большую эффективность [7] в указанных выше областях применения.

Тройные формы этих оксидов также широко исследуются, поскольку по сравнению с бинарными оксидами их физическими и химическими свойствами легче управлять за счет большей вариативности в концентрации обоих металлических элементов. Zn_2SnO_4 и $ZnSnO_3$ представляют собой широкозонные полупроводниковые оксиды с проводимостью n -типа, прозрачные в области видимого света, перспективные для применения в областях безсвинцовых сегнетоэлектриков, газовых сенсоров, прозрачных проводников, литий-ионных аккумуляторов, солнечных элементов, а также в фотокатализе. В зависимости от молярного соотношения основных компонентов Zn , Sn и O этот материал может существовать в двух состояниях: Zn_2SnO_4 со структурой шпинели и $ZnSnO_3$ со структурой перовскита.

Станнат цинка $ZnSnO_3$ является одним из практически важных среди перовскитных материалов (ABO_3) [8, 9], обладающих сегнето-, пьезо- и пироэлектрическими, а также нелинейными оптическими свойствами.

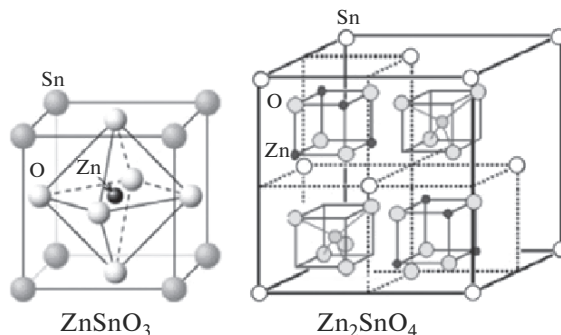


Рис. 1. Наиболее распространенные кристаллические структуры системы Zn–Sn–O.

Свойства станната цинка обусловлены его кристаллической структурой. Станнат цинка $ZnSnO_3$ является метастабильной фазой, поэтому слабо изучен в сравнении с более стабильным ортостаннатом цинка Zn_2SnO_4 . Достаточно ограничены экспериментальные сведения о физико-химических свойствах фазы $ZnSnO_3$. В большинстве случаев они рассчитаны теоретически и полученные значения расходятся с единичными экспериментальными данными. Большинство работ по $ZnSnO_3$ относятся к периоду последних десяти лет.

В СПбГЭТУ в течение последних нескольких лет были проведены эксперименты по синтезу станната цинка. Была разработана методика получения материала методом химического осаждения из паровой фазы [10, 11] и в результате реакций ионного обмена.

Задача данной работы состоит в обобщении информации о возможных областях применения, кристаллических модификациях и методах синтеза станната цинка.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА ЦИНКА

В системе Zn–Sn–O существует несколько различных модификаций: станнат цинка $ZnSnO_3$ (наиболее типична кристаллическая структура типа перовскита – орторомбическая сингония) и ортостаннат цинка Zn_2SnO_4 (структура типа шпинели, кубическая сингония). Сравнение этих структур показано на рис. 1.

$ZnSnO_3$ термодинамически менее стабильна, чем Zn_2SnO_4 . $ZnSnO_3$ является метастабильной фазой. При рассмотрении методов синтеза особое внимание нужно уделять методикам, в которых реализуются неравновесные условия синтеза.

В [12] методом рамановской спектроскопии проведено исследование фазового преобразования метастабильного $ZnSnO_3$ при температуре. Процесс фазового перехода метастабильной фазы $ZnSnO_3$ в термодинамически стабильную фазу Zn_2SnO_4 показан на рис. 2. При температуре около 200°C происходит растворение метастабильной фазы $ZnSnO_3$ и образование аморфной фазы. Фазовый переход образца вследствие переконденсации происходит при температуре около 500°C , при 750°C происходит рекристаллизация с образованием термодинамически стабильной фазы ортостанната цинка Zn_2SnO_4 и фазы SnO_2 .

$ZnSnO_3$ имеет шесть кристаллических модификаций: типа перовскита $CaTiO_3$ (пространственная группа $Pm-3m$), ильменита $FeTiO_3$ ($R-3$), ниобата лития $LiNbO_3$ ($R3c$), станната кадмия $CdSnO_3$ ($Pnma$), станната ртути $HgSnO_3$ ($R-3c$), и группы $Cmcm$. Соответствующие расчетные параметры кристаллических решеток приведены в табл. 1.

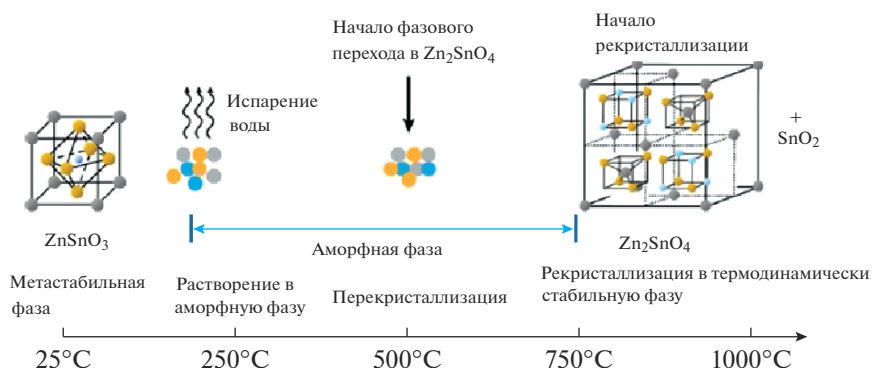


Рис. 2. Схема фазового преобразования ZnSnO₃ при отжиге в окружающей атмосфере.

На практике среди указанных модификаций наиболее часто проявляются первые три типа структур: *Pm-3m*, *R-3* и *R-3c*. ZnSnO₃ с пр. гр. *R-3c* обычно синтезируют в реакциях под высоким давлением [13].

Расчет структурных, электронных и оптических свойств ZnSnO₃ [14]. Авторы проводили исследования с использованием теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента. Мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ рассчитывали с помощью матричных элементов оператора импульса между волновыми функциями занятых и незанятых состояний. Вещественную часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ вычисляли из мнимой части с использованием соотношения Крамерса–Кронига. Оптические параметры (энергетическая зависимость коэффициента поглощения, показатель преломления, спектр энергетических потерь, коэффициент отражения) могут быть получены из $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$. К полученным данным следует относиться с осторожностью: так, к примеру, расчетная запрещенная зона должна составлять 1.0 эВ, в то время как в экспериментальной работе [15] показано, что запрещенная зона ZnSnO₃ с пр. гр. *Pm-3m* перовскита составляет 3.9 эВ (и 3.3 эВ для структуры Zn₂SnO₄).

Расчеты показывают, что структура с пр. гр. *R-3c* является прямозонным полупроводником с запрещенной зоной 2.4 эВ [16]. Изменение механических и электронных свойств этой модификации под воздействием давления рассмотрено в работе [17]. Обнаружено, что структура такого типа является механически стабильной фазой при давлениях до 21 ГПа, и механическая анизотропия уменьшается при увеличении дав-

Таблица 1. Расчетные параметры кристаллических решеток ZnSnO₃ различной симметрии (Å)

Пространственная группа	Параметр решетки
<i>R3c</i>	$a = 5.387 (5.262), c = 14.344 (14.003)$
<i>R-3</i>	$a = 5.419 (5.284), c = 14.348 (14.091)$
<i>Pm-3m</i>	$a = 4.086$
<i>R-3c</i>	$a = 5.429, c = 14.387$
<i>Pnma</i>	$a = 5.429, b = 7.994, c = 5.428$
<i>Cmcm</i>	$a = 3.082, b = 9.934, c = 7.653$

ления. Показано, что ширина запрещенной зоны при нулевом давлении и нулевой температуре составляет 1.669 эВ. С увеличением давления ширина запрещенной зоны возрастает.

Диэлектрические свойства рассмотрены в работе [18]. Показано, что спонтанная поляризация ZnSnO_3 составляет 59 мКл/см². Авторы исследовали диэлектрическую проницаемость в диапазоне 10 кГц–1 МГц и генерацию второй оптической гармоники. Незначительную температурную зависимость диэлектрической проницаемости без аномалий наблюдали при температурах 300–780 К. Максимальная эффективность генерации второй гармоники для станната цинка со структурой $R\text{-}3c$ приблизительно в 50 раз выше, чем для кварца. Полярность ZnSnO_3 связана с большим сдвигом иона Zn^{2+} , а выраженный электронный эффект, связанный с электронной конфигурацией d^{10} иона Sn^{4+} , не обнаружен. Сравнение структуры и диэлектрических свойств нескольких оксидов с с пр. гр. $R\text{-}3c$ показало, что в таких оксидах, характеризующихся наличием иона Яна–Теллера второго порядка, таким как ион d^0 , имеет место значительная деформация октаэдра BO_6 , приводящая к генерации второй гармоники.

В работах последних лет показана возможность синтеза структур с различной архитектурой: кубической формы, стержней, полых сфер и т.д.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТАННАТА ЦИНКА

Спонтанная поляризация и пьезоэлектрические коэффициенты ZnSnO_3 сравнимы с пленками $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), при этом очевидным преимуществом данных систем является отсутствие токсичных ионов свинца. Теоретическое рассмотрение сегнетоэлектрических свойств в материалах группы XSnO_3 ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}$) осуществлено в работе [19]. Авторами установлено, что на фазовых диаграммах XSnO_3 ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}$) со структурой $R3c$ область стабильных химических потенциалов отсутствует или очень мала, поэтому эти материалы сложно получить в условиях термодинамического равновесия. Расчет электронной структуры показал, что гибридизация связей $\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Fe}-\text{O}$, а также локальные магнитные моменты ионов Mn и Fe могут играть важную роль в магнитоэлектрических свойствах. Подобно MnSnO_3 и FeSnO_3 , гибридизация между $3d$ элементом Zn и O также играет важную роль в электронной структуре, в то время как в немагнитном MgSnO_3 решающее значение может иметь гибридизация между $\text{Sn}-\text{O}$.

В нано- и микростержнях ZnSnO_3 ярко проявляется большой пьезоэффект по сравнению со стержнями ZnO [20]. Диаметр проводов в данной работе составляет менее 100 нм, а их длина не превышает нескольких сотен микрометров. Полученные нанопровода имеют ромбоэдрическую структуру пространственной группы $R3c$ с постоянными решетки $a = b = 0.52622$ нм и $c = 1.40026$ нм. Концы нанопровода были зафиксированы на гибкой полистиреновой подложке с помощью серебряной пасты. При растяжении или сжатии провода в продольном направлении катионы цинка и олова занимают неэквивалентные позиции вдоль оси c , что приводит к поляризации ионных зарядов в этом направлении. Образовавшиеся диполи ориентируются таким образом, чтобы в деформированной структуре полярный момент ориентировался в том же направлении. Для исследования влияния механического напряжения на процессы электрического транспорта в устройствах на основе нанопроводов проведены измерения вольт-амперных характеристик при механическом воздействии, которые показали выпрямляющие свойства при всех приложенных механических напряжениях. Это свидетельствует о наличии на интерфейсе двух барьеров Шоттки с различной высотой. В области положительных напряжений смещения ток устройства увеличивается при

растяжении и уменьшается при сжатии. При снятии механического воздействия вольт-амперные характеристики полностью восстанавливаются.

Изменение высоты барьера Шоттки в ZnSnO_3 при механическом воздействии может происходить за счет изменения зонной структуры (тензорезистивный эффект) и пьезотронного эффекта. При растяжении устройства и удержании в этом состоянии в течение 2–3 с наблюдается временная задержка тока при фиксированном механическом напряжении. Это может означать, что вклад пьезотронного эффекта в нанопроводах станната цинка зависит от времени, что обусловлено захватом носителей заряда на дефектах кристаллической структуры, которые создают электронные состояния. Вследствие значительного изменения высоты барьера Шоттки при малых вариациях напряжения растяжения или сжатия вольт-амперные характеристики тензодатчика существенно модулируются. Теоретические расчеты показали, что распределение пьезопотенциала вдоль оси c для нанопровода/микропровода ZnSnO_3 составляет 86 В, а знак будет положительный, если к микропроводу приложено напряжение растяжения, и отрицательный в случае напряжения сжатия. Экспериментальные результаты показали, что вольт-амперные характеристики микропроводов ZnSnO_3 значительно изменяются при приложении внешнего механического напряжения. Для тензодатчика на основе ZnSnO_3 получен калибровочный коэффициент 3740, который в 19 раз и в 3 раза больше, чем для нанопроводов кремния и оксида цинка (или углеродных нанотрубок), соответственно.

В работах [21, 22] доказано, что наноструктуры ZnSnO_3 в матрице полидиметилсилоксана могут быть использованы для создания пьезоэлектрических гибридных генераторов. Авторами [21] получен эффективный и дешевый генератор на основе треугольных лент станната цинка и пленки полиметилсилоксана. Максимальные значения выходного тока и напряжения составляют 0.13 мкА и 5.3 В, соответственно, что означает выходную мощность приблизительно 11 мкВт/см³. Генератор получен объединением тысяч треугольных лент ZnSnO_3 . В процессе роста одна сторона треугольной ленты получается более широкой по сравнению с другой. Спонтанная поляризация лент станната цинка вдоль оси z (001) и уникальная форма высокодисперсных треугольных лент обуславливают их униполярную сборку перпендикулярно к поверхности подложки. Униполярная сборка треугольных лент приводит к образованию значительного пьезоэлектрического потенциала вдоль толщины наногенератора при напряжениях сжатия приблизительно 0.1%. Вследствие этого происходит генерация носителей заряда на верхнем и нижнем электроде. Теоретическое оценочное значение потенциала от верхнего до нижнего электрода составляет 0.3–3 В. Увеличение плотности треугольных лент приводит к увеличению выходного тока и напряжения. Разработанный генератор является прозрачным и гибким, что показывает эффективность ZnSnO_3 для получения энергии за счет пьезоэффекта. Авторами [22] разработан пьезоэлектрический гибридный генератор на основе наночастиц станната цинка кубической формы (размер 70–750 нм) и полидиметилсилоксана с добавлением многостенных углеродных нанотрубок. Полидиметилсилоксан обеспечивает гибкость генератора, а углеродные нанотрубки препятствуют агломерации частиц ZnSnO_3 и уменьшают внутреннее сопротивление генератора.

На основе проводов и других структур ZnSnO_3 могут быть созданы газовые сенсоры, обладающие высокой чувствительностью к парам этанола, времена отклика и восстановления которых составляют порядка 1 с. Газовая чувствительность материала (изменение сопротивления под воздействием газа) объясняется стандартной моделью адсорбции кислорода и перехода молекулы в различные возбужденные состояния, которое в присутствии детектируемого газа приводит к изменению количества носителей заряда в материале.

В работе [23] показано, что чувствительность к парам этанола у $ZnSnO_3$ существенно выше, чем у Zn_2SnO_4 , ZnO или SnO_2 . При этом сенсоры на основе данного материала могут работать при более низких температурах (в работах обычно приводятся температуры порядка $300^\circ C$). Экспериментальные образцы газовых сенсоров обычно создают следующим образом. Газочувствительную пасту получают в результате смешивания порошков со связующим материалом и перетиравания в ступке. Пастой покрывают керамическую трубку с предварительно нанесенными золотыми электродами, после чего конструкцию сушат на воздухе под воздействием инфракрасного света, затем отжигают при температуре $400^\circ C$ в течение 1 ч. В трубку помещают нагревательный провод из сплава Ni–Cr. Для улучшения стабильности и воспроизводимости газочувствительных свойств полученные образцы выдерживают на воздухе при температуре $450^\circ C$ в течение 120 ч. Отклик сенсора определяется как отношение сопротивления сенсора в атмосфере воздуха к сопротивлению в присутствии детектируемого газа. Под временами отклика и восстановления понимают время, в течение которого достигается 90% от полного изменения сопротивления при адсорбции и десорбции газа, соответственно.

В публикации [24] показано, что структуры $ZnSnO_3$ и $ZnO-ZnSnO_3$ могут обладать чувствительностью к сероводороду H_2S . Установлено, что отклик к 50 ppm H_2S составляет 17,6, время отклика – менее 20 с, а оптимальная рабочая температура – $310^\circ C$. Одним из способов улучшения селективности к тому или иному типу газов является легирование или модифицирование другим материалом, создание композита. Чувствительность к парам этанола повышается при легировании ионами титана, к H_2S – в композитных структурах $ZnSnO_3-CuO$ и $ZnSnO_3-Pt$, к формальдегиду $HCHO$ – при модификации золотом, а функционализация стержней $ZnSnO_3$ палладием делает их селективно чувствительными к угарному газу CO . Композиты на основе $ZnSnO_3$ и полипиррола могут быть использованы для детектирования аммиака NH_3 .

Улучшение селективности можно также достигнуть за счет создания структур со сложной морфологией, как это показано для частиц, чувствительных к $HCHO$ [25]. Авторы исследовали полые наночастицы станната цинка кубической формы размером 150–300 нм, полученные гидротермальным методом. Исследования газового сенсора на основе таких частиц показали, что отклик к 50 ppm формальдегида составляет 5,4, а время отклика не превышает 15 с при рабочей температуре $210^\circ C$. Полученные характеристики сенсора связаны с большей удельной площадью поверхности полых частиц по сравнению со сплошными, а также ее доступностью для адсорбции молекул газа.

На основе структур $ZnSnO_3$ получен высокочувствительный датчик кислорода с изменением проводимости на 6 порядков [26]. Полученные значения чувствительности авторы объясняют модуляцией барьеров на границах зерен, которые возникают при адсорбции кислорода. Молекулы кислорода адсорбируются вблизи межзеренных границ, захватывают свободные электроны и ионизируются. При этом увеличивается толщина области обедненного заряда, что приводит к изгибу зон на межзеренной границе и появлению потенциального барьера. Таким образом, проводимость нанопроводов $ZnSnO_3$ будет зависеть от концентрации кислорода.

Авторами работы [27] создан сенсор на основе тонкой пленки станната цинка, обладающий селективностью к водороду. Установлено, что максимальный отклик к 1000 ppm водорода наблюдается при температуре детектирования $350^\circ C$ и составляет 112, время отклика – 8 с, время восстановления – 12 с. Чувствительность к другим газам (сжиженный углеводородный газ, углекислый газ, аммиак, хлор, этанол) существенно меньше.

В работе [28] показано, что полые микросферы станната цинка могут быть использованы для детектирования горючих газов, в частности бутана. Исследования показали, что отклик к 500 ppm бутана при оптимальной рабочей температуре $380^\circ C$ составил 5,79, а времена отклика и восстановления – 0,3 и 0,65 с соответственно. Быстро-

действие сенсора на основе полых микросфер $ZnSnO_3$ авторы объясняют следующим образом. Отклик и восстановление чувствительного материала зависят от скорости диффузии газа к его поверхности и скорости перехода электронов вглубь материала. Пористая структура микросфер обеспечивает большую скорость диффузии газа к поверхности по сравнению со сплошным материалом, что является причиной быстрого отклика и восстановления сенсора.

В работе [29] исследована чувствительность к влажности слоев $ZnSnO_3$, полученных гидротермальным методом. Показана зависимость чувствительности от объема растворителя, используемого при синтезе слоев.

В [11] установлено, что наноструктурированные слои $ZnSnO_3$ обладают чувствительностью к парам ацетона на уровне 300 ppm при комнатной температуре.

Станнат цинка в силу высокой электролитической емкости также интересен как материал анода для натрий-ионных и литий-ионных аккумуляторов. Различные структуры станната цинка подходят для применения в литий-ионных аккумуляторах, однако малый объем исследований в этой области ограничивает их практическое применение. Основная проблема состоит в структурной деградации анода на основе станната цинка (разрушение частиц и потеря электрического контакта вследствие их измельчения и агломерации) при многократных процессах зарядки–разрядки аккумулятора. Несмотря на то, что за счет пористой структуры объемное расширение уменьшается, емкость литий-ионных аккумуляторов сильно уменьшается при большом числе циклов (более 50). Для решения этой проблемы в работе [30] предложен наноккомпозит $ZnSnO_3/TiO_2$, где наночастицы $ZnSnO_3$ кубической формы выступают в качестве ядра, а TiO_2 – в качестве оболочки. Полученные наноккомпозиты сохраняют кубическую структуру после инкапсулирования в оболочку диоксида титана. Инкапсулирование наночастиц станната цинка в оболочку диоксида титана приводит к увеличению емкости и улучшению стабильности за счет уменьшения объемного расширения в процессе зарядки–разрядки аккумулятора. Иерархическая гетероструктура имеет большую начальную разрядную емкость (1590 мА ч/г) при 100 мА/г. После 200 циклов разрядная емкость уменьшается до 780 мА ч/г, что намного превышает аналогичное значение для анодного материала на основе чистого станната цинка.

Аморфный и кристаллический $ZnSnO_3$ может быть использован для создания прозрачных электродов, используемых в составе элементов для солнечных батарей. Минимальное найденное при рассмотрении научно-технической литературы удельное сопротивление экспериментально полученного станната цинка составляет 1.9×10^{-3} Ом см [31]. Высокая подвижность носителей заряда и оптическая прозрачность могут быть использованы при создании канала прозрачной транзисторной структуры. Другие применения станната цинка в электронике связаны с возможностью использования его в качестве материала варисторов и фотосопротивлений.

Станнат цинка имеет ряд применений в катализе и фотокатализе. Крайне интересными приложениями материала являются области, где оптические и электронные свойства материала сочетаются с пьезоэлектрическими, как это было показано при создании пьезофотокаталитической ячейки [32]. Отличительной особенностью данного исследования является объединение функций пьезофототроники (полупроводники, пьезоэлектричество и фотоника) и фотокатализа для улучшения каталитических свойств. Вертикально упорядоченные нанопровода станната цинка со структурой типа ниобата лития были получены в результате двухстадийной гидротермальной реакции. Показано, что пьезофототронный эффект способствует увеличению фотокаталитической активности (приблизительно на 27%) за счет модуляции пьезопотенциалов между нанопроводами $ZnSnO_3$. Улучшение фотокаталитических свойств связано с уменьшением рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар и уве-

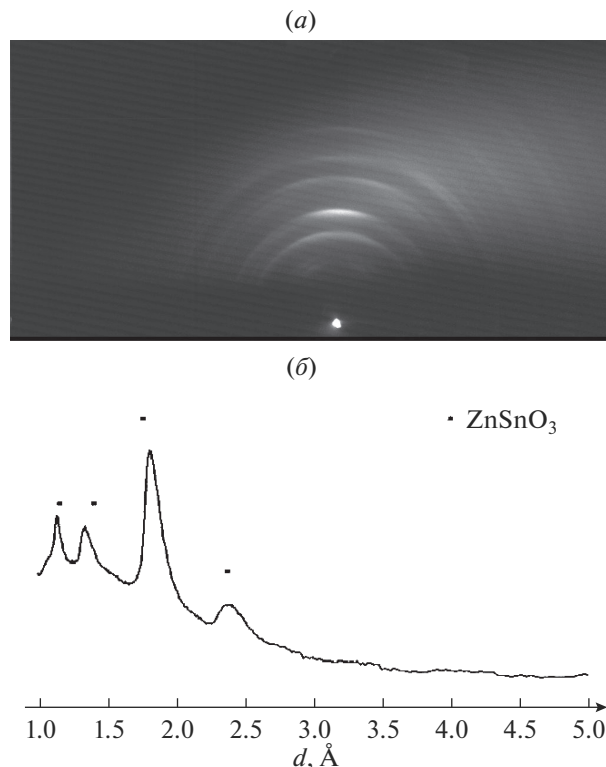


Рис. 3. Дифракционная картина (а) и расшифровка (б) образца ZnSnO_3 , химически осажденного из паровой фазы.

личением подвижности этих пар за счет искривления энергетических зон при приложении напряжения.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА СТАННАТА ЦИНКА

Для синтеза станната цинка применяют различные методы: низкотемпературный ионный обмен, соосаждение, золь-гель-технология, гидролиз металлооксидов. Многие из них на заключительной стадии требуют высокотемпературной термообработки, что ограничивает возможности их применения для создания сложных структур. При определенных температурах в силу метастабильного характера фазы ZnSnO_3 может происходить выделение других фаз: чистых оксидов и ортостанната цинка. В [15] показано, что фаза оксида цинка может быть удалена с помощью азотной кислоты. Рассмотрим характерные особенности каждого метода.

Химическое осаждение из паровой фазы. В [10, 11] показана возможность создания пленочных наноструктур на основе оксида олова и станната цинка толщиной 40–610 нм методом химического осаждения из паровой фазы при температурах разложения исходных солей металлов 70–200°C и осаждения продуктов разложения в зоне расположения подложек при температуре 500°C. В качестве прекурсоров были использованы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Анализ фазового состава пленочных нанокомпозитов был проведен на электронографе малоугловом регистрирующем ЭМР-102 (SELM) путем сопоставления картин дифракции упруго рассеянных электронов в геометрии

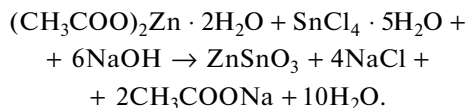
на отражение. На рис. 3 приведены данные электронографа по изучению атомной структуры образца на основе станната цинка, синтезированного методом химического осаждения из паровой фазы при температурах 150 и 500°C в зонах расположения лодочки с неорганической солью и подложки, соответственно, сформированного на подложке кремния. Все рефлексы соответствуют кристаллической фазе $ZnSnO_3$.

Реакции под высоким давлением. $ZnSnO_3$ со структурой типа ниобата лития может быть синтезирован в результате твердофазной реакции под высоким давлением. В [18] прекурсором реакции была смесь ZnO и SnO_2 в стехиометрическом соотношении, давление составляло 7–8 ГПа, температура 700–1000°C, время реакции 30–60 мин. В [13] показано, что давление может быть снижено до 2 ГПа. Авторами проведены теоретические расчеты, которые показали, что в нормальных условиях стабильной является смесь ZnO и SnO_2 . В области низкого давления (0–0.8 ГПа) минимальной энергии отвечает смесь фаз Zn_2SnO_4 со структурой шпинели и SnO_2 . Фаза $ZnSnO_3$ со структурой типа ниобата лития появляется при приложении давления свыше 0.8 ГПа. Энтальпии других сосуществующих фаз ($ZnSnO_3$ со структурой типа ильменита, $ZnSnO_3$ со структурой типа перовскита и смесь ZnO и SnO_2) при давлениях 0–2 ГПа всегда больше, чем для $ZnSnO_3$ со структурой типа ниобата лития. Эти результаты подтверждают экспериментальные данные, согласно которым $ZnSnO_3$ со структурой типа ниобата лития образуется в области высоких давлений, а при давлениях среднего диапазона наблюдаются также фазы Zn_2SnO_4 со структурой шпинели и SnO_2 .

Гидротермальный синтез является наиболее распространенным методом синтеза станната цинка. Данный метод позволяет получить $ZnSnO_3$ со структурой типа перовскита или ильменита. Подробное рассмотрение методики в отношении станната и ортостанната цинка представлено в обзоре [33]. Прекурсорами могут быть соли: хлорид олова(IV) и ацетат цинка. Ионы Zn^{2+} and Sn^{4+} в щелочных растворах образуют комплексы, легко формирующие частицы гидроксистанната цинка $ZnSn(OH)_6$. Далее образуются частицы $ZnSnO_3$, однако фаза $ZnSn(OH)_6$ может сохраняться в стабильном состоянии. Типичные температуры гидротермального синтеза станната цинка составляют 140–160°C.

В работе [34] показана возможность синтеза частиц $ZnSnO_3$ микронных размеров с помощью одностадийного гидротермального метода. Полученные частицы гексагональной формы имеют средний диаметр 500 нм.

Образование $ZnSnO_3$ происходит в результате следующей реакции:



Изменить характер роста и морфологию частиц возможно за счет введения различных поверхностно-активных веществ (гексаметилентетрамина или цетилтриметиламмоний бромида и др.) и полимеров, например, поливинилпирролидона. Добавление поливинилпирролидона способствует формированию одномерных структур, в то время как гексаметилентетрамин и цетилтриметиламмоний бромид позволяют получить полые структуры различной формы.

В работе [25] гидротермальным методом получены полые наночастицы $ZnSnO_3$ кубической формы с размером 50–150 нм. В качестве поверхностно-активного вещества был использован гексаметилентетрамин. Исследование образования полостей в зависимости от времени синтеза позволило установить изменение образцов вследствие процесса самошаблонной организации. Данный процесс заключается в том, что сначала формируются кубические частицы, затем быстрое соосаждение приводит к рас-

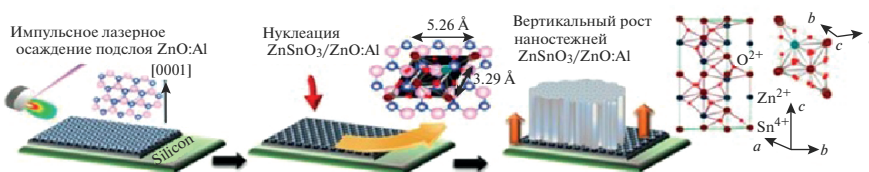


Рис. 4. Этапы создания упорядоченных массивов наностержней ZnSnO_3 на кремнии с подслоем ZnO:Al .

творению метастабильной внутренней части и переносу ее на внешнюю поверхность вследствие переcondенсации. В результате этого процесса кристаллы ZnSnO_3 преобразуются в полые частицы.

В [24] простым одностадийным гидротермальным методом синтеза с использованием гексаметилентетрамина получены иерархические полые наночастицы кубической формы со структурой перовскита.

В [35] показан пример создания массивов наностержней по технологии, сочетающей физические и химические методы синтеза (рис. 4).

На кремниевой подложке методом лазерного импульсного осаждения создан подслоем оксида цинка, легированного алюминием ZnO:Al , выступающий в качестве зародышевого слоя. Гексагональная симметрия подслоя оксида цинка позволяет получить гексагональные структуры ZnSnO_3 типа LiNbO_3 . Подложка с зародышевым слоем была помещена в водно-спиртовой раствор станната олова, нитрата цинка и мочевины в автоклаве и выдержана в течение 4–12 ч при температуре 180°C . Через два часа после начала сольвотермальной реакции в водно-спиртовом растворителе начинается нуклеация зерен ZnSnO_3 со структурой ниобата лития размером 50–80 нм на легированных кристаллах оксида цинка. Через четыре часа на зародышевом слое станната цинка начинают расти наностержни. Массивы таких наностержней со средним диаметром 25 нм и длиной 10–12 мкм были получены при синтезе в течение 6 ч.

Реакции ионного обмена и твердофазные реакции. В случае реакций ионного обмена используют вещество, содержащее ионы SnO_3^{2-} , в котором возможно замещение катионов исходного металла на катионы цинка. Возможности подобного синтеза были показаны на примере $\alpha\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ [36]. Такие реакции обычно проводят при сравнительно низких температурах (350°C), но в течение длительного времени (48 ч).

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что полученная фаза имеет структуру типа ильменита (пространственная группа $R\text{-}3$, $a = 55.2835$, $c = 514.0913 \text{ \AA}$, $Z = 56$). Полученные значения элементарной ячейки и положения дифракционных линий соответствуют дифрактограммам других фаз со структурой типа ильменита, таких как MgSnO_3 , MnSnO_3 , CaSnO_3 и CdSnO_3 . Основными условиями получения станната цинка являются тип структуры твердого прекурсора и температурные условия реакции ионного обмена. Термообработка при температурах выше 600°C приводит к постепенному переходу ZnSnO_3 в смесь Zn_2SnO_4 и SnO_2 .

Таблица 2. Описание компонентов синтеза по реакции ионного обмена

Ионы	Источник	Чистота	M , г/моль	$V_{\text{общ}}$, л	C , моль/л	m , г
Zn^{2+}	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	“ч. д. а.”	287.56	0.05	0.01	0.1438
SnO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	“ч.”	266.73		0.01	0.1334

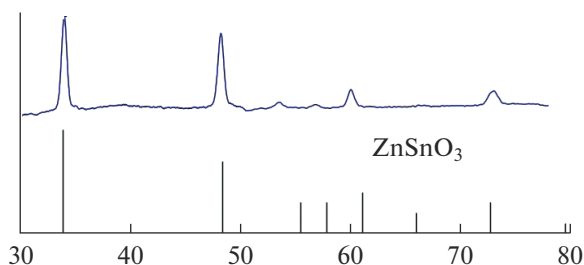


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ порошка состава $ZnSnO_3$, полученного в результате реакции ионного обмена.

Станнат цинка может быть получен в результате твердофазной реакции солей олова, цинка и щелочи. В случае использования $ZnCl_2$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и различных хлоридов щелочных металлов в ходе твердофазной реакции можно получить частицы кубической формы. Частицы кубической формы могут быть синтезированы при добавлении в раствор полиэтиленгликоля. В этом случае частицы продукта твердофазной реакции инкапсулируются в полужакрытые оболочки молекул поверхностно-активного вещества, которые предотвращают их рост и агломерацию. Одновременно полиэтиленгликоль стимулирует образование продукта реакции. Продукт реакции образует наночастицы кубической формы в результате взаимодействия между двумя ионами металла и отрицательным ионом, а также вследствие особенностей роста кристалла под влиянием полиэтиленгликоля.

Один из возможных вариантов синтеза заключается в использовании в качестве источника олова соли оловянной кислоты, например, натрия станнат тригидрата, и сульфата цинка. Соли цинка и олова были взяты при равной молярной концентрации (табл. 2). Выбор концентраций и время синтеза обусловлены тем, что оловянная кислота является слабой, а большинство ее солей – плохо растворимые или нерастворимые в воде соединения.

Соединения цинка и олова независимо растворяли в половине общего объема дистиллированной воды в течение 10 мин в ультразвуковой ванне. После этого растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки (500 об./мин) при комнатной температуре в течение 6 ч. Получившийся раствор имел вид белой суспензии.

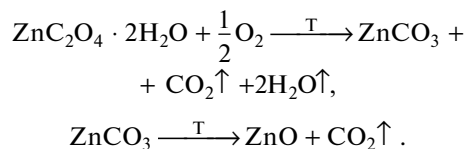
Частицы были выделены при помощи центрифугирования при скорости 10000 об./мин в пробирках Эппендорфа и очищены от непрореагировавших солей однократным редиспергированием в дистиллированной воде. После этого порошок был высушен в течение 2 ч при $80^\circ C$ в сушильном шкафу.

Результаты исследования полученного порошка методом рентгенофазового анализа представлены на рис. 5.

Все рефлексы соответствуют кристаллической фазе $ZnSnO_3$ со структурой перовскита, наблюдается незначительное смещение рефлексов вблизи 60° в сторону малых углов.

Метод соосаждения. $ZnSnO_3$ был получен соосаждением $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в водном растворе щавелевой кислоты и аммиака с последующим отжигом [23]. Преобладание $ZnSnO_3$ со структурой перовскита наблюдали в случае обработки при $600^\circ C$. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии показано, что средний размер частиц станната цинка в этом случае составляет 34 нм. При увеличении температуры до 700 и $800^\circ C$ происходит образование дополнительных фаз Zn_2SnO_4 и SnO_2 . Обнаружено, что чистая фаза $ZnSnO_3$ образуется при использовании в качестве осадителя аммиака в присутствии щавелевой кислоты. По-видимому, процесс образования фазы станната цинка происходит за счет диффузии ионов цинка в зерна SnO_2 .

Происходит осаждение ионов цинка в виде оксалата цинка ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), т. к. в растворе присутствуют ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Разложение оксалата цинка происходит следующим образом:



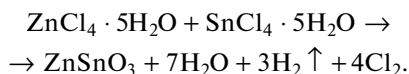
Разложение $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению диффузии ионов цинка в зерна SnO_2 . Добавление щавелевой кислоты в раствор препятствует образованию фазы Zn_2SnO_4 . При осаждении аммиаком без добавления щавелевой кислоты за счет быстрой диффузии ионов цинка при тех же условиях образуются фазы Zn_2SnO_4 и SnO_2 .

При использовании классического подхода (смешение водных растворов $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и осаждение щелочью NaOH), описанного в работе [37], была обнаружена только фаза типа шпинели Zn_2SnO_4 .

Полученные методом соосаждения пасты ZnSnO_3 можно использовать в газовых сенсорах.

Золь-гель метод. Данный метод широко используют для синтеза оксидных композитных материалов [38, 39]. Главная трудность получения ZnSnO_3 золь-гель методом состоит в том, что прекурсоры ионов Sn^{4+} обычно содержат ионы с большой электроотрицательностью или ионы активных металлов (Na^+), что осложняет образование связи $\text{Sn}^{4+}-\text{Zn}^{2+}$. Низкая температурная стабильность ZnSnO_3 приводит к его преобразованию в Zn_2SnO_4 , ZnO и SnO_2 при высоких температурах. В работе [40] поликристаллический ZnSnO_3 со структурой ильменита был получен золь-гель методом с использованием прекурсоров ацетата цинка и хлорида олова(IV). К водному раствору прекурсоров добавляли этиленгликоль для гомогенизации и соляную кислоту для доведения pH раствора до значения ≈ 7 . Исследовано влияние температуры обработки на структуру полученного продукта. При термообработке при температурах ниже 500°C обнаружены фазы ZnO и SnO_2 . Отжиг при температуре 650°C приводит к образованию чистой фазы ZnSnO_3 .

Физические методы нанесения ZnSnO_3 , связанные с распылением материала, используют сравнительно редко. Слои стannата цинка получают методом магнетронного распыления с использованием мишеней ZnO и SnO_2 [41]. Для улучшения проводимости мишени SnO_2 в нее добавляют Sb_2O_5 . Полученные методом магнетронного распыления слои имеют аморфную структуру. Для получения тонких пленок стannата цинка был использован спрей-пиролиз водных растворов $\text{ZnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [27]. Раствор подавали из сопла со скоростью 5 мл/мин, в качестве газа-носителя был использован воздух. Для получения однородных слоев высокого качества были оптимизированы различные условия синтеза (расстояние между соплом и подложкой, скорость подачи раствора, температура нанесения и концентрация исходного раствора). Температура подложки составляла 400°C . Авторы [27] предполагают, что образование стannата цинка происходит по реакции:



Полученные тонкие пленки, отожженные при 500°C в течение 1 ч в атмосфере воздуха, представляют собой ZnSnO_3 со структурой перовскита. С помощью микроскопических методов обнаружено, что образец состоит из наночастиц и нанопроводов.

К данной группе методов относится метод электроспрея, который позволяет получать слои ZnSnO_3 . В работе [42] наночастицы ZnSnO_3 кубической формы размером 50–70 нм, полученные в результате реакций ионного обмена, были диспергированы в растворе полиметилметакрилата для создания суспензии, которую затем использовали для нанесения композитных органо-неорганических слоев с помощью электроспрея. Особенностью данного метода является приложение высокого напряжения между металлическим соплом и подвижным основанием, на которое помещают подложку. Для более равномерного распределения частиц оксида цинка в растворе полиметилметакрилата была проведена его обработка в ультразвуке в течение 30 мин и добавлено неионное поверхностно-активное вещество Тритон X-100. Для улучшения качества композитных слоев и достижения проводимости, необходимой для нанесения с использованием электроспрея, в чернила был добавлен диметилсульфоксид. В качестве подложки был использован полиэтилентерефталат. Расстояние между соплом и подложкой составляло 20 мм. Проведен отжиг полученных композитных слоев при 120°C в течение 3 ч. Обнаружено, что средняя толщина слоя составляет 149 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ZnSnO_3 может применяться для создания газовых сенсоров, прозрачных электродов солнечных батарей, анодов литий-ионных аккумуляторов, пьезоэлектрических наногенераторов, фотокатализаторов. Наиболее распространенными кристаллическими модификациями оксида цинка являются структуры типа перовскита, ильменита и ниобата лития. Фазовый переход метастабильной фазы ZnSnO_3 в термодинамически стабильную фазу Zn_2SnO_4 происходит при 500°C, что затрудняет синтез оксида цинка методами, требующими термообработки при высоких температурах, такими как золь-гель метод и метод соосаждения. Чаще используют низкотемпературные методы: реакции ионного обмена и твердофазные реакции, а также гидротермальный синтез. Последний среди всех методов синтеза отличается тем, что позволяет за счет использования поверхностно-активных веществ получать частицы размером от нескольких нанометров до нескольких микрометров, имеющие различную форму.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-79-20239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A.* Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // *J. Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 356. № 37–40. P. 2020–2025.
2. *Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M.* SnO_2 based gas sensitive sensor // *Thin Solid Films*. 1997. V. 296. № 1–2. P. 168–171.
3. *Pronin I.A., Dimitrov D.Tz., Krasteva L.K., Papazova K.I., Averin I.A., Chanachev A.S., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Moshnikov V.A.* Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014. V. 206. P. 88–96.
4. *Бобков А.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Сомов П.А., Теруков Е.И.* Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // *Физика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49. № 10. С. 1402–1406.
5. *Калинина М.В., Мошников В.А., Тихонов П.А., Томаев В.В., Дроздова И.А.* Электронно-микроскопические исследования структуры газочувствительных нанокомпозитов, полученных гидротермическим методом // *Физика и химия стекла*. 2003. Т. 29. № 3. С. 450–456.
6. *Шилова О.А.* Силикатные наноразмерные пленки, получаемые золь-гель методом, для планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31. № 2. С. 270–293.
7. *Ivetic T.B., Fincur N.L., Dacanin L.R., Abramovic B.F., Lukic-Petrovic S.R.* Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes // *Materials Research Bulletin*. 2015. V. 62. P. 114–121.
8. *Khatova T.V., Kolovangina E.S., Myakin S.V., Sychov M.M., Shilova O.A.* Modification of submicron barium titanate particles via sol-gel synthesis of interface layers of SiO_2 for fabrication of poly-

- mer-inorganic composites with improved dielectric properties // Russian J. General Chemistry. 2013. V. 83. № 8. P. 1594–1595.
9. *Sychov M., Nakanishi Y., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Mimura H.* Core-shell approach to control acid-base properties of surface of dielectric and permittivity of its composite // Chemistry Letters. 2015. V. 44. № 2. P. 197–199.
 10. *Abrashova E.V., Moshnikov V.A., Maraeva E.V., Kononova I.E., Vorob'ev D.M.* Synthesis and study of transparent multicomponent metal oxide for use in multisensor system. // J. Physics: Conference Series. 2016. V. 735. P. 012008.
 11. *Kononova I.E., Vorobiev D.M., Dimitrov D.Tz., Georgieva A.Ts., Moshnikov V.A.* Room temperature acetone vapor – sensing properties of a mesoporous zinc stannate layer // Bulgarian Chemical Communications. 2016. V.48. № 2. P. 225–231.
 12. *Bora T., Al-Hinai M.H., Al-Hinai A.T., Dutta J.* Phase transformation of metastable ZnSnO₃ upon thermal decomposition by in-situ temperature-dependent Raman spectroscopy // J. American Ceramic Society. 2015. P. 1–6.
 13. *Nakayama M., Nogami M., Yoshida M., Katsumata T., Inaguma Y.* First-principles studies on novel polar oxide ZnSnO₃; pressure-induced phase transition and electric properties // Advanced Materials. 2010. V. 22. № 23. P. 2579–2582.
 14. *Wang H., Huang H., Wang B.* First-principles study of structural, electronic, and optical properties of ZnSnO₃ // Solid State Communications. 2009. V. 149. № 41. P. 1849–1852.
 15. *Miyauchi M., Liu Z., Zhao Z.G., Anandan S., Hara K.* Single crystalline zinc stannate nanoparticles for efficient photo-electrochemical devices // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 9. P. 1529–1531.
 16. *Gou H., Gao F., Zhang J.* Structural identification, electronic and optical properties of ZnSnO₃: First principle calculations // Computational Materials Science. 2010. V. 49. № 3. P. 552–555.
 17. *Ge N.N., Liu C.M., Cheng Y., Chen X.R., Ji G.F.* First-principles calculations for elastic and electronic properties of ZnSnO₃ under pressure // Physica B: Condensed Matter. 2011. V. 406. № 4. P. 742–748.
 18. *Inaguma Y., Sakurai D., Aimi A., Yoshida M., Katsumata T., Mori D., Yeon J., Halasyamani P.S.* Dielectric properties of a polar ZnSnO₃ with LiNbO₃-type structure // J. Solid State Chemistry. 2012. V. 195. P. 115–119.
 19. *Zhu W.-L., Chen X.-Y., Zhao Y.-J., Lai T.-S.* Theoretical study of stability and electronic structure of the new type of ferroelectric materials XSnO₃ (X= Mn, Zn, Fe, Mg) // International Journal of Modern Physics B. 2014. V. 28. № 31. P. 1450224.
 20. *Wu J.M., Chen C.Y., Zhang Y., Chen K.H., Yang Y., Hu Y., He J.H., Wang Z.L.* Ultrahigh sensitive piezotronic strain sensors based on a ZnSnO₃ nanowire/microwire // ACS Nano. 2012. V. 6. № 5. P. 4369–4374.
 21. *Wu J.M., Xu C., Zhang Y., Yang Y., Zhou Y., Wang Z.L.* Flexible and transparent nanogenerators based on a composite of lead-free ZnSnO₃ triangular-belts // Advanced Materials. 2012. V. 24. № 45. P. 6094–6099.
 22. *Alam M.M., Ghosh S.K., Sultana A., Mandal D.* Lead-free ZnSnO₃/MWCNTs-based self-poled flexible hybrid nanogenerator for piezoelectric power generation // Nanotechnology. 2015. V. 26. № 16. P. 165403.
 23. *Yu-Sheng S., Tian-Shu Z.* Preparation, structure and gas-sensing properties of ultramicro ZnSnO₃ powder // Sensors and Actuators B: Chemical. 1993. V. 12. № 1. P. 5–9.
 24. *Zeng Y., Zhang K., Wang X., Sui Y., Zou B., Zheng W., Zou G.* Rapid and selective H₂S detection of hierarchical ZnSnO₃ nanocages // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 159. № 1. P. 245–250.
 25. *Zeng Y., Wang X., Zheng W.* Synthesis of novel hollow ZnSnO₃ cubic nanocages and their HCHO sensing properties // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. № 2. P. 1286–1290.
 26. *Xue X.Y., Feng P., Wang Y.G., Wang T.H.* Extremely high oxygen sensing of individual ZnSnO₃ nanowires arising from grain boundary barrier modulation // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. № 2. P. 2111.
 27. *Patil L.A., Pathan I.G., Suryawanshi D.N., Bari A.R., Rane D.S.* Spray pyrolyzed ZnSnO₃ nanostructured thin films for hydrogen sensing // Procedia Materials Science. 2014. V. 6. P. 1557–1565.
 28. *Fan H., Zeng Y., Xu X., Lv N., Zhang T.* Hydrothermal synthesis of hollow ZnSnO₃ microspheres and sensing properties toward butane // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 153. № 1. P. 170–175.
 29. *Sin N.D.M., Musa M.Z., Mamat M.H., Ahmad S., Abdul A.A., Rusop M.* High sensitivity humidity sensor based on ZnSnO₃ composite nanocube // Key Engineering Materials. 2014. V. 594. P. 872–876.
 30. *Qin Y., Zhang F., Du X., Huang G., Liuac Y., Wang L.* Controllable synthesis of cube-like ZnSnO₃@TiO₂ nanostructures as lithium ion battery anodes // Journal of Materials Chemistry A. 2015. V. 3. № 6. P. 2985–2990.
 31. *Ko J.H., Kim I.H., Kim D., Lee K.S., Lee T.S., Cheong B., Kim W.M.* Transparent and conducting Zn–Sn–O thin films prepared by combinatorial approach // Applied Surface Science. 2007. V. 253. № 18. P. 7398–7403.
 32. *Lo M.K., Lee S.Y., Chang K.S.* Study of ZnSnO₃-nanowire piezophotocatalyst using two-step hydrothermal synthesis // The J. Physical Chemistry C. 2015. V. 119. № 9. P. 5218–5224.

33. Baruah S., Dutta J. Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011. V. 12. № 1. P. 013004.
34. Xu J., Jia X., Lou X., Xi G., Han J., Gao Q. Selective detection of HCHO gas using mixed oxides of ZnO/ZnSnO₃ // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. V. 120. № 2. P. 694–699.
35. Datta A., Mukherjee D., Kons C., Witanachchi S., Mukherjee P. Evidence of superior ferroelectricity in structurally welded ZnSnO₃ nanowire arrays // *Small*. 2014. V. 10. № 20. P. 4093–4099.
36. Kovacheva D., Petrov K. Preparation of crystalline ZnSnO₃ from Li₂SnO₃ by low-temperature ion exchange // *Solid State Ionics*. 1998. V. 109. № 3. P. 327–332.
37. Peiteado M., de Frutos J., Fernández J.F., Iglesias Y., Caballero A.C. Preparation of ZnO-SnO₂ ceramic materials by a coprecipitation method // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2006. V. 45. № 3. P. 158–162.
38. Морозова Л.В., Белоусова О.Л., Панова Т.И., Шорников Р.С., Шилова О.А. Золь-гель синтез нанокристаллической алюмомагниево-цинковой шпинели и получение на ее основе плотной, пористой и прозрачной керамики // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 6. С. 768–776.
39. Шилова О.А., Антипов В.Н., Тихонов П.А., Кручинина И.Ю., Арсентьев М.Ю., Панова Т.И., Морозова Л.В., Московская В.В., Калинина М.В. Керамические нанокompозиты на основе оксидов переходных металлов для ионисторов // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 5. С. 673.
40. Para A., Reshi H.A., Shelke V. Synthesis of ZnSnO₃ nanostructure by sol gel method // *AIP Conference Proceedings*. 2016. V. 1731. P. 050002.
41. Choi Y.Y., Kang S.J., Kim H.K. Rapid thermal annealing effect on the characteristics of ZnSnO₃ films prepared by RF magnetron sputtering // *Current Applied Physics*. 2012. V. 12. P. S104–S107.
42. Choi K.H., Siddiqui G.U., Yang B., Mustafa M. Synthesis of ZnSnO₃ nanocubes and thin film fabrication of (ZnSnO₃/PMMA) composite through electrospray deposition // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. P. 1–7.