
ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИНКА И ОЛОВА В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

© 2020 г. А. И. Сидоров^{1, *}, Нго Дуи Тунг¹, Нго Ван Ву¹, Т. В. Антропова²,
А. В. Нашекин³, Р. Кастро⁴, И. И. Анфимова²

¹Университет ИТМО, Биржевая л., 4, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

⁴Российский Государственный Педагогический Университет им. А.И. Герцена, наб. Мойки, 48,
Санкт Петербург, 199033 Россия

*e-mail: antr2@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 07.08.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Представлены спектры оптической плотности, люминесценции и диэлектрические спектры кристаллических наночастиц, а также микро- и нанодендритов оксидов цинка и олова в силикатном нанопористом стекле со средним размером пор 25 нм. Наночастицы оксидов синтезировали в объеме нанопористого стекла путем термодиссоциации солей цинка и олова. Нанодендриты оксидов были получены путем окисления нанодендритов цинка и олова, выращенных в порах стекла методом электролиза. Показано, что люминесценция наночастиц и нанодендритов оксидов Zn и Sn вызвана дефектами кристаллической структуры. Проведено сравнение оптических и диэлектрических свойств нанокomпозитов с наночастицами и с нанодендритами. Полученные результаты могут быть использованы при создании химических и биологических сенсоров, а также в фотокатализе.

Ключевые слова: оксид цинка, оксид олова, нанопористое стекло, наночастицы, наноструктуры, оптическая плотность, люминесценция, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0132665120030166

ВВЕДЕНИЕ

Нанокomпозиты широко используются в фотонике, электронике, химии, сенсорике и других областях человеческой деятельности. Соединения на основе полупроводников и металлов обладают нелинейно-оптическими свойствами [1], люминесцентными свойствами [2], каталитической активностью [3] и уникальными электрическими свойствами [4]. Нанокomпозиты на основе полупроводников широко применяются в химических и биосенсорах в качестве чувствительных элементов [5]. В таких сенсорах, как правило, используют фрактальные агломераты наночастиц или микро- и нанодендритов. На основе нанокomпозитов могут быть созданы метаматериалы [6]. Композитные материалы на основе металлов и полупроводников перспективны в качестве электродов для литиевых батарей [7] и солнечных элементов [8].

Наночастицы и наноструктуры оксидов цинка и олова широко применяются в качестве чувствительных элементов химических и биосенсоров [9, 10]. Для детектирования используют изменение электрического сопротивления или фотолюминесценции

в присутствии аналита. Такие наночастицы и наноструктуры обладают также фотокалалитическими свойствами [11]. В литературе описано большое количество методов синтеза наночастиц и наноструктур оксидов цинка и олова [12–14]. Они могут быть синтезированы с помощью химических реакций в жидких средах и газах, методами испарения, эпитаксии и т.д. Изменение условий синтеза позволяет управлять размерами, формой и концентрацией синтезируемых наноструктур. В сплошных стеклах металлические и полупроводниковые наночастицы могут быть синтезированы методами термокристаллизации и фототермокристаллизации [15]. Металлические наночастицы могут быть синтезированы в стеклах и кристаллах, содержащих ионы металла, путем электронного облучения [16]. Микро- и нанодендриты серебра могут быть выращены в стеклах, содержащих ионы серебра, в результате приложения электрического поля при повышенной температуре в процессе твердотельного электролиза [17, 18].

Оптически прозрачные силикатные нанопористые стекла (НПС) со взаимосвязанными порами являются удобной матрицей для формирования наночастиц и наноструктур [19, 20]. Каждую пору можно использовать как нанореактор, в котором можно проводить как многостадийные химические реакции, так и осуществлять внешние воздействия (облучение, нагревание), что может изменять некоторые свойства синтезированных НЧ и наноструктур. В результате термообработки НПС при температуре 900–950°C поры исчезают и НПС становятся монолитными кварцеподобными (так называемыми кварцоидными) стеклами [21]. Заполняя поры НПС металлическими или полупроводниковыми НЧ или наноструктурами, можно создавать новые функциональные высококремнеземные материалы для применения в электронике, оптоэлектронике, фотонике и сенсорике. Преимущество нанокомпозитов на основе НПС для применения в сенсорах заключается в том, что НЧ и наноструктуры фиксируются в порах, а газообразный или жидкий аналит может проникать через поры. Такие композиты перспективны для использования в химических и биосенсорах, в том числе, в микрофлюидных устройствах [22, 23].

Цель настоящей работы – исследование и сравнение оптических и диэлектрических свойств НЧ и наноструктур оксида цинка и олова, сформированных в НПС. Для практических целей, например в химических сенсорах, используют измерения сопротивления и емкости, диэлектрические спектры представлены в виде температурных зависимостей этих параметров для различных частот.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах были использованы образцы (в виде полированных пластин размером $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$) силикатных НПС с сообщающимися порами, имеющими средний размер 25 нм и относительный объем 52–55%. Каркас НПС в основном состоит из SiO_2 (более 95%).

Формирование в порах НПС наночастиц оксидов цинка и олова проводили методом термодиссоциации солей цинка и олова. Для этого поры НПС заполняли 5%-ным водным раствором ZnSO_4 или $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и после высушивания образцов их термообработывали при 600°C в течение 2 ч в воздушной атмосфере. В результате в порах формировались наночастицы соответствующих оксидов. Очевидно, что размер этих НЧ не превышал поперечного размера пор (25 нм).

Микро- и нанодендриты оксидов цинка и олова формировали в НПС следующим образом. Поры НПС заполняли 20%-ным водным раствором ZnSO_4 или $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, после чего проводили электролиз с использованием электродов из соответствующего металла. Схема электролиза в НПС показана на рис. 1. Для увеличения скорости электролиза в некоторых случаях в растворы добавляли 5%-ный раствор H_2SO_4 . Электроды устанавливали на противоположные поверхности пластин НПС (рис. 1). Электро-

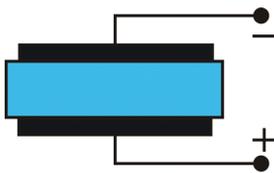


Рис. 1. Схема электролиза в НПС.

лиз проводили при напряжении 3–5 V, ток не превышал 0.1 mA. Газы, образующиеся при электролизе, удалялись из пор естественным путем. После электролиза образцы промывали дистиллированной водой в течение 3 ч для удаления прекурсоров. В результате электролиза в НПС формировались металлические структуры (микро- и нанодендриты) из цинка или олова соответственно. Для удобства измерения оптической плотности в некоторых случаях образцы заполнялись наноструктурами не полностью, а частично. Для трансформации металлических нанодендритов в оксидные проводилась термообработка образцов на воздухе при $T = 400\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 30–60 мин.

Электронно-микроскопические изображения были получены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью растрового электронного микроскопа (SEM) JSM 7001F (JEOL). Спектры оптической плотности измеряли с помощью спектрофотометра Lambda 650 (Perkin-Elmer), спектры люминесценции — с помощью спектрофлуориметра LS-55 (Perkin-Elmer). Все спектральные измерения проводили при комнатной температуре.

Для измерения диэлектрических спектров был использован спектрометр Concept 81 (Novocontrol Technologies GmbH & Co). Диэлектрические измерения проводили в температурном интервале от 20 до 250°C с шагом 10°C и интервале частот от 0.1 до 1 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксиды цинка. Исходные образцы НПС были прозрачны и бесцветны. После формирования в них наночастиц ZnO (ZnO-НЧ) путем термодиссоциации соли сульфата цинка образцы становятся белыми из-за значительного увеличения в них светорассеяния. Хотя ZnO-НЧ в НПС имеют размеры значительно меньше длин волн видимой области спектра, их высокий показатель преломления ($n = 2.02$) приводит к значительному увеличению потерь нанокompозита на рассеяние.

Спектры оптической плотности НПС до и после формирования в них ZnO-НЧ показаны на рис. 2а. Спектр оптической плотности образца НПС с ZnO-НЧ определяется в основном рассеянием света. Спектр люминесценции НПС с ZnO-НЧ показан на рис. 2б. Из рисунка видно, что в спектре люминесценции присутствуют две полосы. Полоса люминесценции с максимумом вблизи $\lambda = 380$ нм связана с межзонными и экситонными переходами в кристаллическом ZnO. Широкая полоса люминесценции в спектральном интервале $\lambda = 600\text{--}780$ нм вызвана примесными переходами с уровней, образованных междуузельным кислородом. Следует отметить, что в “пустых” НПС без наночастиц также может наблюдаться люминесценция, в частности, в спектральном диапазоне 320–325 нм [24], вызванная дефектами сетки стекла [25].

На рис. 3а, б показаны фотографии НПС с микродендритами из Zn, сформированными с помощью электролиза (рис. 3а), и наноструктурами ZnO после окисления Zn (рис. 3б). Для наглядности электролиз был остановлен, когда наноструктуры цинка заполнили поры стекла частично. Видно, что в процессе электролиза наноструктуры Zn растут в виде фрактальных структур в виде микродендритов черного цвета. Следует отметить, что эти микродендриты состоят из групп нанопроволок с размерами попе-

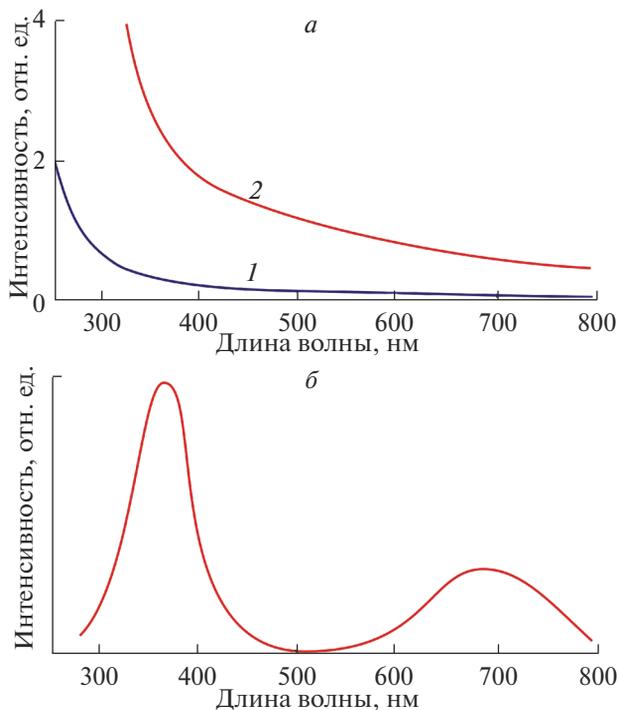


Рис. 2. Спектры оптической плотности НПС без наночастиц (1) и с наночастицами ZnO (2) (а); спектр люминесценции НПС с наночастицами ZnO. Длина волны возбуждения 300 нм (б).

речного сечения, равными или меньшими размеров пор. Это подтверждается SEM-изображениями скола образца НПС, показанными на рис. 3в, г. Из рис. 3г видно, что микродендрит состоит из нанодендритов, которые, в свою очередь, состоят из плотно упакованных нанопроволок. Во время длительной процедуры электролиза микродендриты заполняют все пространство между электродами.

На начальной стадии электролиза скорость роста микродендритов составляет 0.1–0.5 мм/мин. При увеличении длины микродендритов скорость их роста существенно уменьшается. Это обусловлено увеличением сопротивления нанопроволок, что приводит к уменьшению электрического тока, протекающего через электролит. Возникновение ветвистой структуры вместо однородного заполнения объема НПС металлом вызвано неоднородным (случайным) пространственным распределением пор в объеме НПС. На концах металлических нанопроволок напряженность электрического поля существенно возрастает, и появляются электростатические “горячие точки”. Это приводит к увеличению скорости электролиза в данных точках и появлению избранных направлений, на которых электролиз проходит более эффективно. После окисления микродендриты меняют свой цвет на бело-желтый (рис. 3б).

На рис. 3д показаны спектры оптической плотности НПС без микродендритов, с микродендритами из Zn и микродендритами из ZnO после окисления цинка. Из рисунка видно, что после формирования в НПС микродендритов из Zn оптическая плотность возрастает более чем в 10 раз во всей видимой области спектра. После термообработки (окисления Zn) она уменьшается в видимом спектральном диапазоне, а

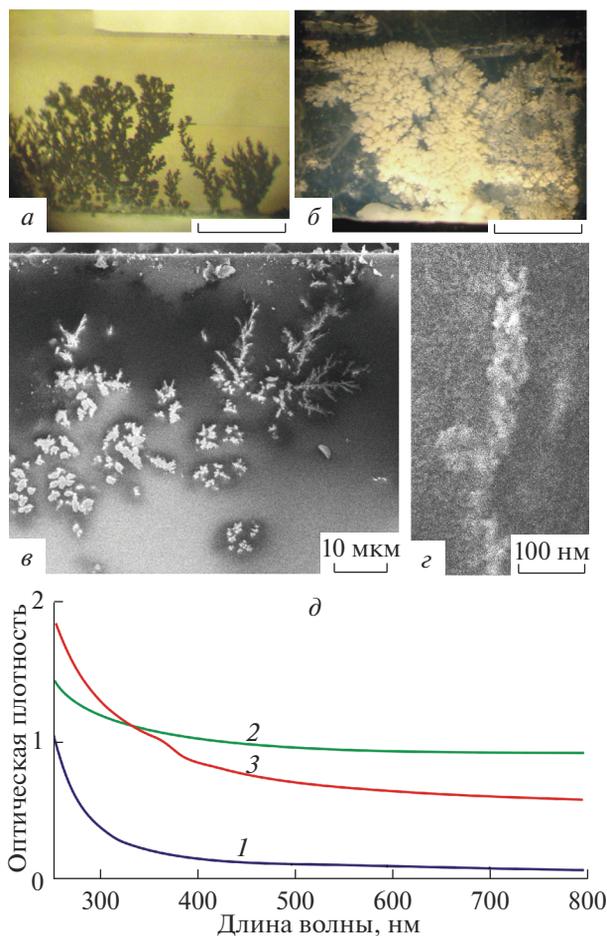


Рис. 3. Фотографии НПС с микродендритами из Zn, вид с торца НПС (*а*), и с микродендритами из ZnO, вид сверху (*б*). Масштаб: 500 мкм. *в*, *г*: SEM-изображения скола НПС с микродендритами из Zn. Масштабы: 10 мкм (*в*) и 100 нм (*г*). *д*: спектры оптической плотности НПС без микродендритов (*1*), с микродендритами из Zn (*2*) и с микродендритами из ZnO (*3*).

на $\lambda = 370$ нм появляется слабая экситонная полоса поглощения, характерная для кристаллического ZnO.

Фрактальная размерность D структур, показанных на рис. 3*а*, была рассчитана по известному выражению [26]:

$$N = \rho \left(\frac{R}{R_0} \right)^D.$$

Здесь R – характерный размер кластера, R_0 – характерный размер мономера, образующего кластер, N – количество мономеров в кластере, ρ – безразмерный параметр, который можно интерпретировать как плотность фрактального объекта ($\rho \sim 1$). Для микромасштаба (рис. 3*а*) оценка дает величину фрактальной размерности $D = 1.23$. Следует отметить, что такая величина D характерна и для наноструктур, представляющих собой цепочки из наночастиц вторичного кремнезема в порах исходных НПС [27].

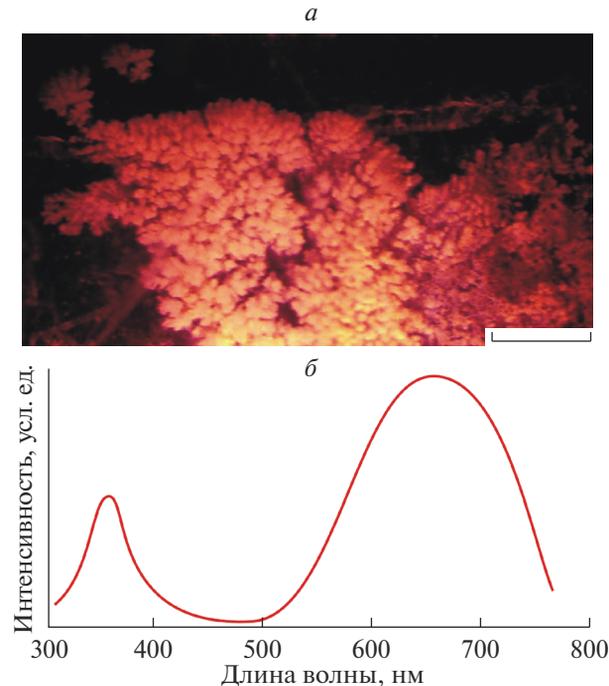


Рис. 4. Фотография люминесценции микродендритов из ZnO в НПС. Масштаб 200 мкм (а), спектр люминесценции микродендритов из ZnO в НПС. Длина волны возбуждения 300 нм (б).

На рис. 4 показаны фотография люминесценции микродендритов из ZnO в НПС и спектр их люминесценции. Из рисунка видно, что спектр люминесценции подобен спектру люминесценции ZnO-НЧ, показанному на рис. 2б. Красная полоса люминесценции более интенсивная, чем УФ полоса люминесценции. Причиной этого является более высокая концентрация междоузельных атомов кислорода в образующихся кристаллических нанопроволоках из ZnO, по сравнению с ZnO-НЧ.

Зависимости емкости и сопротивления НПС с наночастицами и микродендритами из ZnO от частоты (f) для разных температур показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что частотная зависимость емкости в интервале $f = 100$ кГц–1 МГц очень незначительна (рис. 5а, б). Изменение емкости в этом интервале не превышает 0.5%. Особенности на спектре для $f < 100$ кГц вызваны присутствием в порах НПС физически и химически адсорбированной воды. При увеличении температуры емкость возрастает, однако эти изменения не превышают 0.5% для НПС с ZnO-НЧ и 2% для НПС с микродендритами из ZnO в интервале температур 20–250°C. В обоих случаях повышение температуры приводит к увеличению емкости. Слабая зависимость емкости наноконкомпозитов с ZnO от частоты и температуры делает их перспективными для использования в химических сенсорах, основанных на измерении емкости.

Температурные и частотные зависимости удельного сопротивления НПС с наночастицами ZnO также, в основном, слабо выражены, но наблюдаются две особенности в частотных интервалах 200–400 и 500–900 kHz (рис. 5в). Для этих интервалов характерна значительная зависимость удельного сопротивления от температуры и частоты. Для $f = 300$ кГц увеличение температуры от 20 до 250°C сопровождается увеличением удельного сопротивления примерно в 10 раз. Аналогичные особенности наблюдаются

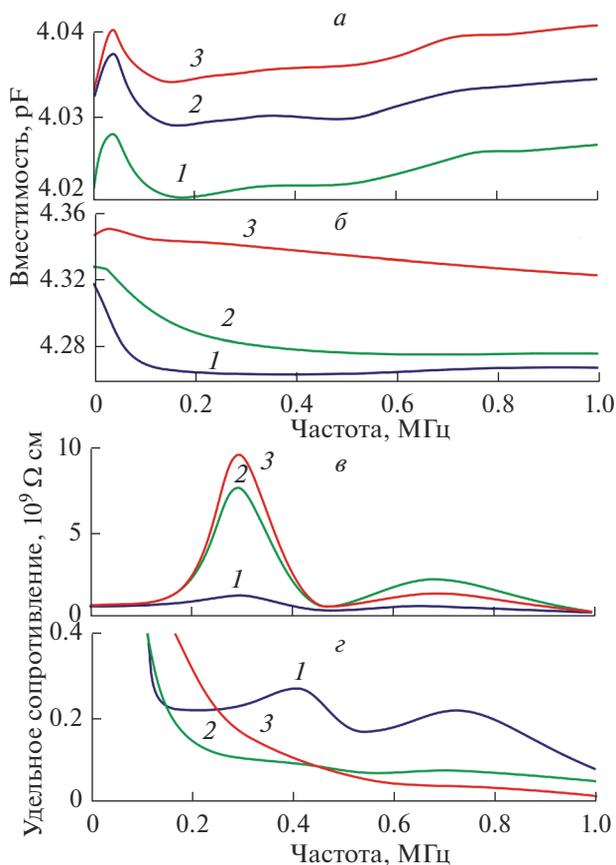


Рис. 5. Спектры емкости (а, б) и удельного сопротивления (в, з) НПС с наночастицами (а, в) и микродендритами (б, з) из ZnO для разных температур. 1 – 20°C, 2 – 100°C, 3 – 250°C.

в НПС с микродендритами из ZnO, но они появляются на более высоких частотах (рис. 5з). В первом и втором случаях данные особенности могут быть вызваны электрически активными структурными дефектами в нанокристаллах ZnO. На частотах более 400 кГц температурные зависимости имеют вид, характерный для полупроводников – увеличение температуры приводит к уменьшению удельного сопротивления. Удельное сопротивление НПС с микродендритами из ZnO приблизительно в 20 раз меньше, чем удельное сопротивление НПС с ZnO-НЧ. Это вызвано тем, что во втором случае наноккомпозит состоит из изолированных наночастиц, а в первом случае – из относительно длинных нанопроволок. Следует отметить, что описанные температурные зависимости обратимы, и могут многократно повторяться.

Таким образом, в НПС могут образовываться ZnO-НЧ, а также наноструктуры Zn и ZnO в виде микродендритов и нанопроволок. Микродендриты состоят из групп нанопроволок с размерами поперечного сечения, равными или меньшими размеров пор НПС. Описанные наноккомпозиты могут быть использованы в химических и биосенсорах, а также для фотокаталитических реакций.

Оксиды олова. Наночастицы оксида олова в НПС были получены путем термодиссоциации сульфата олова. После термообработки (окисления) образцы, изначально

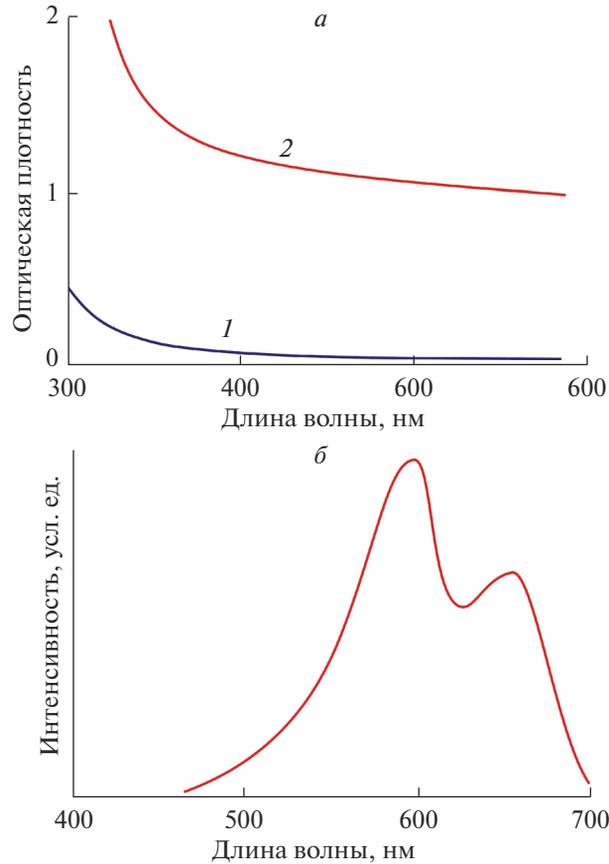


Рис. 6. Спектры оптической плотности НПС без наночастиц (1) и с наночастицами SnO₂ (2) (а); спектр люминесценции НПС с наночастицами SnO₂. Длина волны возбуждения 360 нм (б).

прозрачные и бесцветные, приобрели белый цвет из-за значительного увеличения светорассеяния. Так как оксид олова SnO имеет черный цвет, то можно сделать вывод о том, что наночастицы в НПС состоят в основном из SnO₂ (SnO₂-НЧ).

Спектры оптической плотности до и после образования SnO₂-НЧ показаны на рис. 6а. Характер спектра оптической плотности образца с SnO₂-НЧ (кривая 2) указывает на основную роль светорассеяния в оптических потерях.

Спектр люминесценции НПС с наночастицами SnO₂ показан на рис. 6б. На спектре наблюдаются две широкие полосы люминесценции. Полоса люминесценции вблизи $\lambda = 590$ нм соответствует вакансиям кислорода в кристаллической решетке. Вторая полоса люминесценции с спектральным диапазоном 660–680 нм может быть приписана излучательным переходам между глубокими донорными и акцепторными уровнями в запрещенной зоне кристаллических наночастиц SnO₂.

Рис. 7а, б демонстрирует фотографии НПС с микродендритами Sn, полученными с помощью электролиза, а также микродендритами из SnO₂ после термообработки НПС в воздушной атмосфере (рис. 7в). Видно, что в процессе электролиза структуры Sn растут как фрактальные структуры в виде микродендритов черного цвета.

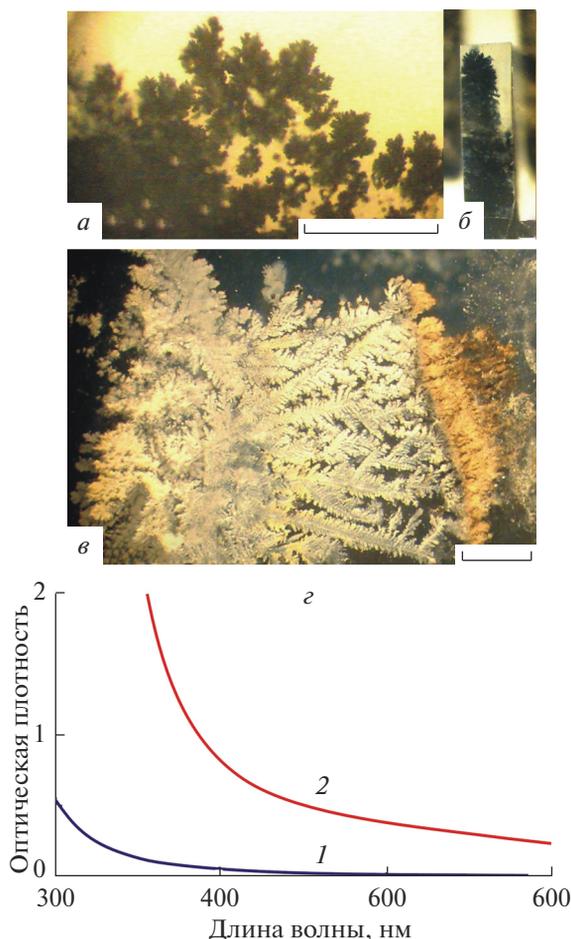


Рис. 7. Фотографии НПС с микродендритами из Sn, вид сверху (*a*) и вид с торца (*б*), а также с микродендритами из SnO₂, вид сверху (*в*). *г*: спектры оптической плотности НПС без микродендритов (*1*) и с микродендритами из SnO₂ (*2*).

Во время длительной процедуры электролиза микродендриты заполняют все пространство между электродами (нижние части фото на фиг. 7*a*, *б*). Но по бокам электродов микродендриты заполняют НПС частично (верхние части фотографий на рис. 7*a*, *б*). После окисления микродендриты меняют цвет на бело-желтый, но по бокам электродов они становятся коричнево-желтыми (рис. 7*в*). Это может быть связано с неполным окислением нанопроволок из Sn в этих областях.

Вид спектра оптической плотности НПС с микродендритами из SnO₂ (рис. 7*г*), как и в предыдущих случаях, объясняется высоким уровнем светорассеяния.

Фотография люминесценции и спектр люминесценции НПС с микродендритами из SnO₂ показаны на рис. 8. Спектр люминесценции содержит широкую полосу люминесценции, занимающую спектральный интервал 450–750 нм с плоской вершиной при 500–630 нм. Эта полоса представляет собой суперпозицию двух полос люминесценции, аналогичных показанным на рис. 6*б*. Поэтому основной вклад в люминес-

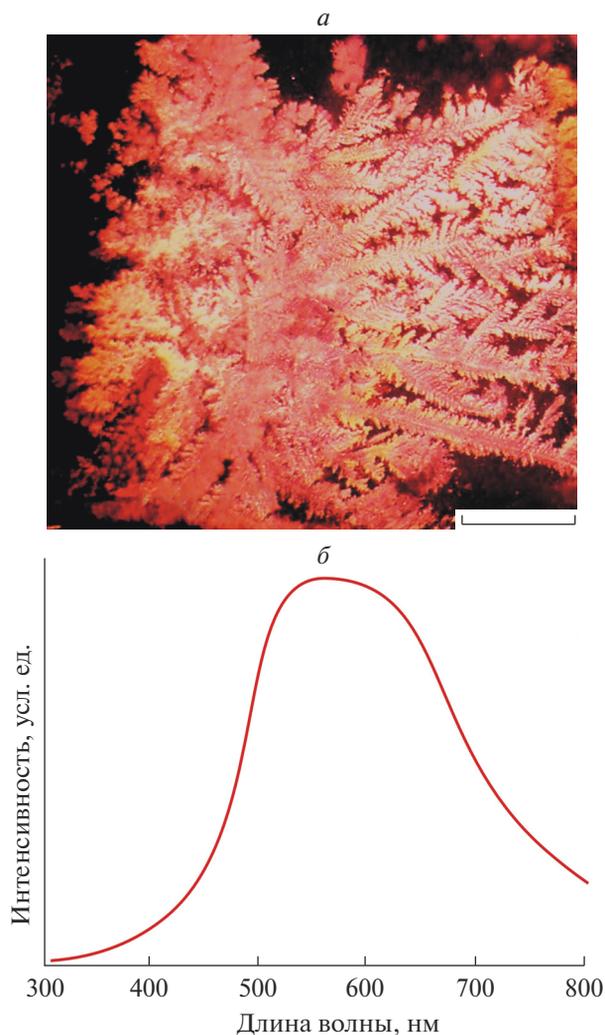


Рис. 8. Фотография люминесценции микродендритов из SnO_2 в НПС. Масштаб 200 мкм (а), спектр люминесценции микродендритов из SnO_2 в НПС. Длина волны возбуждения 360 нм (б).

ценцию микродендритов SnO_2 , как и в люминесценцию SnO_2 -НЧ, вносят кристаллические дефекты.

Зависимости емкости НПС с наночастицами и микродендритами из SnO_2 от частоты для разных температур показаны на рис. 9а, б. Видно, что емкостные свойства нанокompозитов с SnO_2 аналогичны емкостным свойствам нанокompозитов с ZnO : наблюдается слабая зависимость емкости от частоты и температуры (см. рис. 5). Для частотного интервала 0.2–1 МГц и интервала температур 20–250°C изменение емкости не превышает 0.2%. Поэтому, аналогично НПС с ZnO , нанокompозиты с SnO_2 являются перспективными для использования в химических сенсорах.

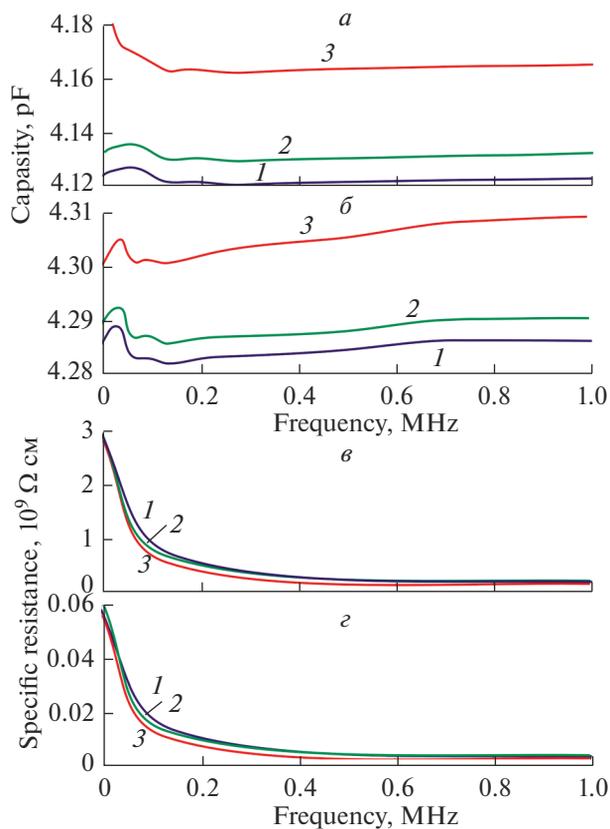


Рис. 9. Спектральные зависимости емкости (*a*, *b*) и удельного сопротивления (*v*, *z*) НПС с наночастицами (*a*, *v*) и микродендритами (*b*, *z*) из SnO_2 при разных температурах. 1 – 20°C, 2 – 100°C, 3 – 250°C.

Температурные зависимости НПС с SnO_2 типичны для объемных полупроводников: наблюдается слабое уменьшение удельного сопротивления при увеличении температуры (рис. 9*v*, *z*). На частотных зависимостях удельного сопротивления особенности отсутствуют, и наблюдается монотонное уменьшение удельного сопротивления при увеличении частоты. Удельное сопротивление НПС с микродендритами из SnO_2 в 50 раз меньше удельного сопротивления НПС с наночастицами из SnO_2 .

Таким образом, в НПС могут формироваться SnO_2 -НЧ, а также наноструктуры Sn и SnO_2 в виде микродендритов и нанопроволок. Микродендриты SnO_2 состоят из групп нанопроволок с размерами поперечного сечения, равными или меньшими размеров пор. Описанные наноконпозиты могут быть использованы в химических и биосенсорах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что термодиссоциация сульфатных солей цинка и олова позволяет формировать наночастицы оксидов цинка и олова в объеме НПС с размерами пор 25 нм. Электролиз растворов сульфатных солей цинка и олова позволяет получать нанопроволоки Zn или Sn в НПС. Окисление этих металлических нанопроволок превращает их в кристаллические полупроводниковые оксидные нанопро-

волоки. Сформированные оксидные наночастицы и наноструктуры обладают люминесцентными свойствами, связанными с экситонными переходами и структурными дефектами. Измерения диэлектрических спектров показали слабое влияние температуры и частоты на емкость и сопротивление синтезированных нанокomпозитов полупроводник-стекло. Описанные нанокomпозиты могут быть перспективны для использования в качестве чувствительных элементов химических сенсоров и биосенсоров на основе люминесцентных или электрических измерений. Они также могут найти применение в фотовольтаике и в качестве катодных материалов для литиевых аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект 16.1651.2017/4.6).

Нанопористые стекла синтезированы в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (тема № 0097-2019-0015).

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hamanaka Y., Nakamura A., Omi S., Del Fatti N., Vallée F., Flytzanis C.* Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 1712–1714.
2. *Klyukin D., Dubrovin V., Pshenova A., Putilin S., Shakhverdov T., Tsyarkin A., Nikonorov N., Sidorov A.* Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides // *Opt. Eng.* 2016. V. 55. P. 067101.
3. *Lu Y., Chen W.* Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 3594–3623.
4. *Xue R., Wang X., Chen X., Zhan M., Qi S.* // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 7211–7219.
5. *Nishi H., Asami K., Tatsuma T.* Transparent stretchable composite conductor based on silver nanowires with hybrid structure // *Opt. Mater. Express.* 2016. V. 6. P. 1043–1048.
6. *Shalaev V.M.* Optical Negative-Index Metamaterials // *Nature Photonics.* 2007. V. 1. P. 41–48.
7. *Kam K.C., Doeff M.M.* Electrode materials for lithium ion batteries // *Mater. Matters.* 2012. V. 7. P. 56–58.
8. *Ferry V.E., Sweatlock L.A., Pacifici D., Atwater H.A.* Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 4391–4397.
9. *Liang Y.-C., Lung T.-W., Wang C.-C.* Visible photoassisted room-temperature oxidizing gas-sensing behavior of Sn_2S_3 semiconductor sheets through facile thermal annealing // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 505–508.
10. *Joshi R.K., Kruijs F.E.* Influence of Ag particle size on ethanol sensing of $\text{SnO}_{1.8}:\text{Ag}$ nanoparticle films: A method to develop parts per billion level gas sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 153116.
11. *Wang J.X., Sun X.W., Yang Y., Huang H., Lee Y.C., Tan O.K., Vayssieres L.* Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications // *Nanotechnol.* 2006. V. 17. P. 4995–4998.
12. *Peterson R.B., Fields C.L., Gregg B.A.* Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 5114–5118.
13. *Duan J., Gong J., Huang H., Zhao X., Yu Z.-Z., Yang S.* Multiform structures of SnO_2 nanobelts // *Nanotechnol.* 2007. V. 18. 055607.
14. *Jung Y., Ko D.-K., Agarwal R.* Synthesis and Structural Characterization of Single-Crystalline Branched Nanowire Heterostructures // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 264–268.
15. *Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S.* Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. P. 753–759.
16. *Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Prosnikov M.A., Sidorov A.I.* The formation of sodium nanoparticles in alkali-silicate glass under the action of the electron beam and thermal treatments // *Plasmonics.* 2016. V. 11. P. 241–246.
17. *Brunkov P.N., Lipovskii A.A., Melekhin V.G., Red'kov A.V., Statsenko V.V.* Formation of silver fractal structures in ion-exchange glasses under poling // *Techn. Phys.* 2015. V. 60. P. 270–274.

18. *Doi A., Asakura N.* Dendrites creating in silver metaphosphate glass treated by direct current of high density // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 3897–4002.
19. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 190. P. 128–138.
20. *Gutina A., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E., Virnik K., Feldman Y.* Dielectric relaxation in porous glasses // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. V. 58. P. 237–254.
21. *Antropova T.V., Drozdova I.A., Vasilevskaya T.N., Volkova A.V., Ermakova L.E., Sidorova M.P.* Structural Transformations in Thermally Modified Porous Glasses // *Glass Phys. Chem.* 2007. V. 33. № 2. P. 109–121.
22. *Hunt H.C., Wilkinson J.S.* Optofluidic integration for microanalysis // *Microfluid. Nanofluid.* 2008. V. 4. P. 53–79.
23. *Esikova N.A., Evstrapov A.A., Bulyanitsa A.L., Antropova T.V.* Study Features of the Change of the Fluorescence Signal of the Sensor Element Based on Porous Glass on the Concentration of Labeled Insulin // *Glass Phys. Chem.* 2015. V. 41. № 1. P. 89–92.
24. *Girsova M.A., Firstov S.V., Antropova T.V.* The Influence of the Bismuth Concentration and Heat Treatment on the Properties of Bismuth-Containing High-Silica Glass: II. Luminescence Properties // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 2. P. 98–103.
25. *Sokolov V.O., Sulimov V.B.* Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // *Phys. Stat. Sol. B.* 1994. V. 186. P. 185–190.
26. *Feder J.* *Fractals.* NY & London: Plenum Press, 1988. 486 p.
27. *Vasilevskaya T.N., Antropova T.V.* Small-angle X-ray scattering study of the structure of glassy nanoporous matrices // *Phys. Sol. State.* 2009. V. 51. № 12. P. 2537–2541.