

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 549.251

На правах рукописи

Бондарь Екатерина Александровна

**Влияние коллоидных характеристик золь-гель систем на основе
соединений олова на структуру и термическую стабильность
наноразмерных пленок SnO₂**

Специальность 6D074000 - Наноматериалы и нанотехнологии

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант:
Дмитриева Елена Анатольевна,
к.ф.-м.н., ТОО «Физико-технический
институт», Алматы, Казахстан

Зарубежный научный консультант:
Шилова Ольга Алексеевна,
д.х.н., профессор, Институт химии
силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук, Санкт-
Петербург, Россия

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
	ВВЕДЕНИЕ	5
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	10
1.1	Что такое SnO ₂	10
1.1.1	Кристаллическая и зонная структура SnO ₂	11
1.1.2	Применение диоксида олова	14
1.2	Основы золь-гель метода	18
1.3	Влияние кислотности раствора в золь-гель процессе на структуру и свойства наноразмерных пленок SnO ₂	21
1.4	Способы нанесения в золь-гель методе и их влияние на структуру получаемых пленок	22
1.4.1	Метод центрифугирования (Spin-coating)	22
1.4.2	Метод спрей-пиролиза (Spraying) или распыления	23
1.4.3	Метод окунания или вытягивания (Dip-coating)	26
1.5	Природа газовой чувствительности диоксида олова	27
1.5.1	Концентрация газовых смесей	32
1.6	Механизм электропроводности в полупроводниках	32
1.7	Предпосылки к разработке методики по выделению сигнала из шума при проведении рентгеноструктурного анализа получаемых пленок	34
1.8	Метод приготовления раствора	35
1.9	Измерение свойств раствора	38
1.9.1	Водородный показатель pH	38
1.9.2	Поверхностное натяжение	38
1.9.3	Угол смачивания	40
1.10	Подготовка подложки	41
1.11	Нанесение пленки	41
1.12	Определение толщины пленок методом микровзвешивания	42
1.13	Методы исследования полученных образцов	43
1.13.1	Метод рентгеновской дифракции	43
1.13.2	Спектральные методы анализа	44
1.13.3	Исследование поверхности получаемых пленок	45
1.13.4	Методика исследования электропроводности и чувствительности к парам этанола получаемых пленок.	47
	Выводы по разделу	
2	ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК	50
2.1	Исследование свойств пленок	50
2.1.1	Формирование пленок	50
2.1.2	Структура пленок	52
2.1.3	Оптические спектры и поверхностное сопротивление	56

2.1.4	Чувствительность к этанолу	62
2.2	Влияние времени отжига на свойства пленок	64
2.3.	Влияние рН системы на структуру и свойства пленок	71
2.3.1	Структура пленок	71
2.3.2	Оптические свойства пленок	76
2.3.3	Исследование электрофизических свойств пленок	80
	Выводы по разделу	82
3	МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ СИГНАЛ-ШУМ	84
3.1	Метод накопления сигнала и шума вдоль спектра	85
3.1.1	Удаление фона	86
3.1.2	Извлечение сигнала	88
3.2	Моделирование	90
3.2.1	Реконструкция теоретического спектра	90
3.2.2	Длина накопления	92
3.3	Структура SnO ₂ при разных температурах отжига	95
	Выводы по разделу	97
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	100

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

SnO_2	–	Диоксид олова
ППО	–	Прозрачный проводящий оксид
NH_4OH	–	Гидроксида аммония
SnCl_4	–	Тетрахлорид олова
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	–	Этанол
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	–	Гидроксид олова
HCl	–	Соляная кислота
H_2O	–	Вода
C	–	Концентрация растворов
ρ	–	Плотность
pH	–	Водородный показатель
σ	–	Поверхностное натяжение
E_g	–	Ширина запрещенной зоны
D	–	Фрактальная размерность
n	–	Показатель преломления
$D_{\text{пл}}$	–	Толщина пленки
k	–	Коэффициент поглощения
ЭС	–	Электромагнитный спектр

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В настоящей диссертации представлены результаты исследования влияния коллоидных параметров пленкообразующих систем в золь-гель процессе на структуру и термическую стабильность наноразмерных пленок на основе наноразмерного диоксида олова. Приведено исследование влияния кислотности пленкообразующих систем (рН) на структурные свойства получаемых пленок. Синтезированы термически стабильные иерархические микро-нано структуры из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ при помощи технологии золь-гель. Разработана методика выделения сигнала из шума для обработки результатов рентгеноструктурного анализа нанообъектов на аморфной подложке.

Актуальность темы диссертационной работы. Существует достаточно много физических и химических методов получения материалов с различными функциональными свойствами. Однако наибольший интерес представляет золь-гель технология. Под золь-гель процессом подразумевается большая группа методов получения, иначе говоря синтеза, материалов из растворов, ключевая часть которых заключается в образовании золя с последующим переходом его в гель. Золь-гель технология используется при получении пен для пожаротушения [1], создания непрерывных тугоплавких волокон [2], для получения пористых и гибридных органо-неорганических материалов, применяющихся как катализаторы, носители катализаторов, сорбенты, а также протонопроводящие мембраны [3]. Переход золя в гель является основой новейших нанотехнологий, при помощи которых получают керамических ультрафильтрационные мембраны, световоды, электроизоляционные, антикоррозионные и оптические покрытия, фотоматериалы, люминесцентные источники света, высокодисперсные абразивы и другие материалы, у которых наблюдаются уникальные свойства и регулируется структура [4,5]. Такие коллоидные свойства растворов как лиофильность и лиофобность являются немаловажными факторами при получении тонких пленок. В работах, посвященных получению тонких пленок диоксида олова рассматривают отдельно либо лиофобную систему (золь, суспензия и т.д.), либо лиофильную (образование макромолекул) [6-7]. Сравнение этих систем позволяет выявить особенности формирования структуры и свойств получаемых пленок.

Композитные системы на основе диоксида олова имеют множество применений в качестве функционального материала. Высокая химическая однородность полученных продуктов позволяет использовать покрытия SnO_2 в качестве трехмерного макропористого анода в литий-ионных аккумуляторах, активных слоев в газоаналитической аппаратуре, в качестве защитного покрытия от коррозии и других [8,9].

Одной из отличительных характеристик наноразмерных пленок диоксида олова является сочетание высокой электропроводности с прозрачностью в областях видимого и ультрафиолетового излучения. Нестехиометричность по кислороду имеет прямое влияние на функциональность оксидов. В свою очередь

большую роль на нестехиометричность по кислороду оказывает технология изготовления оксида и также его последующая обработка [10]. Важное значение при формировании структуры и свойств получаемых пленок играет рН пленкообразующих систем. Часто в работах рассматриваются системы с диапазоном рН от 7-11 [11]. В данной работе исследован диапазон рН от 1,4–1,53. В таком диапазоне наблюдаются изменения в поглощении света и поверхностном сопротивлении, так что существует переход от образования поверхностного к образованию объемного SnO₂. Преимуществом комплексного исследования является зависимость прозрачности образцов и их сопротивления от изменения рН пленкообразующей системы, что очень важно для солнечных элементов и сенсоров газов.

Уникальные свойства наноматериалов в основном зависят от формирования тех или иных структур. В иерархических структурах полезные функции формируются не только в нанометровой области, но и в других областях структуры [12]. Иерархические структуры на основе SnO₂ интенсивно исследуются, поскольку они обладают большой площадью поверхности, высокой поверхностной проницаемостью, низкой плотностью, низкой стоимостью, экологичностью и стабильными физико-химическими характеристиками.

С развитием нанотехнологий все более актуальными становятся методы исследования нанообъектов. Одним из информативных способов является рентгеноструктурный анализ. Однако он может оказаться неэффективным при исследовании тонких пленок, содержащих нанообъекты на аморфных подложках, так как уровень шума может быть выше уровня сигнала от нанообъектов. Более того, вклад в общую рентгенографическую картину от подложки может быть намного больше, чем от пленок. При этом корректное вычитание фона [13,14] достаточно сложная задача, поскольку фон от аморфной подложки нерегулярный. Для решения данной проблемы обычно используется метод накопления спектра на основе N независимых измерений фона и образца. Недостатком данного подхода является значительное время на измерение спектров: чем большее количество раз записывается спектр, тем выше отношение сигнал/шум. Для увеличения отношения сигнал/шум в 10 раз требуется 100 измерений. Поэтому разработка оптимального метода экспрессной обработки рентгеновских спектров от нанообъектов на аморфных подложках является актуальной научной и практической задачей.

Цель диссертации. Развитие научных основ для создания наноразмерных пленок наноразмерного SnO₂ и способов их анализа на основе изучения влияния коллоидных параметров растворов в золь-гель процессе на структуру и на свойства получаемых пленок.

Задачи диссертации:

1) Получить лиофобные и лиофильные пленкообразующие системы и исследовать свойства наноразмерных пленок, полученных из этих систем. Исследовать изменение свойств наноразмерных пленок от длительности термического воздействия.

2) Исследовать структуру и свойства наноразмерных пленок в зависимости pH пленкообразующих систем.

3) Разработать метод улучшения точности измерений спектров нанообъектов на аморфных подложках.

Объект исследований. Наноразмерные пленки на основе наноразмерного SnO₂, синтезированные при помощи золь-гель технологии.

Предмет исследования. Структура, оптические спектры, проводимость, чувствительность к парам этанола и термическая стабильность этих параметров наноразмерных пленок на основе наноразмерного диоксида олова.

Достоверность и обоснованность. Результаты диссертационной работы являются обоснованными. При ее выполнении использованы современные методы исследований и методики обработки данных. Применяемый в работе золь-гель метод зарекомендовал себя как один из перспективных методов получения тонких пленок диоксида олова. Полученные в ходе исследования результаты и выводы отражают содержание всех разделов и подтверждаются публикациями основных научных результатов в рецензируемых международных и отечественных научных изданиях. Достоверность научных выводов работы подтверждается согласованностью с результатами независимых исследований и выводами, полученными другими авторами.

Научная новизна работы.

Показано, что добавление фторирующего агента в лиофильные системы приводит к фиксации ионов фтора в структуре получаемого ксерогеля. А в лиофобных системах происходит формирование отдельных фаз наноразмерного SnO₂ и NH₄F. Обнаружено, что чувствительность к парам этанола наноразмерных пленок, полученных из SnCl₄/EtOH/NH₄OH и SnCl₄/EtOH/NH₄F при одинаковой кислотности, совпадает в пределах точности измерений. Синтезированы термически стабильные иерархические микро-нано структуры из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH с помощью золь-гель технологии. Дана классификация формы и размеров синтезируемых структур в зависимости от pH раствора. Обнаружено, что при соотношении ионов аммония к ионам олова равном 2 (pH=1,49) образуются дендритные структуры с наибольшей длиной осей первого порядка. Показано, что свойства (коэффициент пропускания, поверхностное сопротивление, чувствительность к парам этанола) пленок, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH, являются стабильными при длительном температурном воздействии. Разработана методика улучшения точности измерений спектров нанообъектов на аморфных подложках, основанная на накоплении сигнала вдоль спектра. В пленкообразующей системе SnCl₄/H₂O исследовано начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру SnO₂. Установлено, что кристалл начинает формироваться уже при температуре T = 50°C вдоль плоскости SnO₂(211). Кристаллическая структура полученных наноразмерных пленок SnO₂ существенно зависит от температуры отжига. Основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) при разных температурах отжига различны.

Научная и практическая ценность работы:

Использование пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ позволяет создавать иерархические микро-нано структуры с регулируемым (в зависимости от pH раствора) размером. Обнаруженная зависимость между технологическими факторами и структурой пленки имеет существенную практическую ценность для формирования газочувствительных слоев материала. Синтезированные иерархические структуры позволяют увеличить газовую чувствительность и являются термически стабильными. За счет большей стабильности свойств пленок, полученных из этой пленкообразующей системы, при длительном температурном воздействии увеличивается срок службы газового датчика. Пленкообразующие системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ по сравнению с $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ обладают более низкой стоимостью, экологичностью и стабильными физико-химическими характеристиками. Проведение легирования пленок диоксида олова фтором, полученных золь-гель методом, приводит к существенному увеличению электропроводности пленок и увеличению их прозрачности. Разработанный метод накопления сигнала и шума вдоль спектра позволяет существенно уменьшить уровень шума при дифракционном исследовании нанообъектов на аморфных подложках. Это дает возможность существенно уменьшать время обработки спектров и исследовать начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру диоксида олова. В пленкообразующей системе $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ установлено, что кристалл начинает формироваться уже при температуре $T = 50^\circ\text{C}$ вдоль плоскости $\text{SnO}_2(211)$. Кристаллическая структура полученных наноразмерных пленок SnO_2 существенно зависит от температуры отжига. Основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) при разных температурах отжига различны.

Положения, выносимые на защиту:

1. Чувствительность к парам этанола наноразмерных пленок, полученных из $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ при одинаковой кислотности, совпадает в пределах точности измерений.
2. В пленкообразующей системе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ при соотношении ионов аммония к ионам олова равном 2 (pH=1,49) образуются термически стабильные дендритные микро-нано структуры с наибольшей длиной осей первого порядка.
3. В спектре нанообъектов на аморфных подложках при помощи методики накопления сигнала вдоль спектра фон от подложки качественно вычитается, а отношение сигнал/шум увеличивается в $\sqrt{2L + 1}$ раз (где параметр $L \leq 0.165 \cdot L_{FWHM}$, L_{FWHM} – число каналов записи спектра, соответствующее полной ширине дифракционной линии на уровне половинной амплитуды).

Апробация проведенных исследований.

Результаты представлены на следующих международных конференциях и форумах:

Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемі» Алматы, Казахстан, 2019 и 2020 годы;

INESS The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, Алматы, Казахстан, 2019 год;

II международный научный форум «Ядерная наука и технологии», Алматы, Казахстан, 2019 год.

Результаты работ получены при выполнении следующих научных программ и проектов: Проводимые в рамках диссертационной работы исследования выполнялись по проекту AP05134263 «Влияние коллоидных параметров растворов в золь-гель процессе на структуру и термическую стабильность свойств тонких пленок SnO₂» и по программно-целевому финансированию BR05236404 «Развитие научных основ создания новых наноматериалов и способов их анализа для получения пленок с заданными полезными свойствами».

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 14 научных работ (5 статей, 3 патента, 6 тезисов), в том числе 5 в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, и 2 в изданиях, рекомендуемых КОКСОН [15-28].

Личный вклад автора. В процессе выполнения данных исследований автор выполнила большую часть экспериментов, принимала активное участие в обсуждении и опубликовании полученных результатов, внесла существенный вклад в разработку методов анализа.

Структура и объем диссертации. В диссертационной работе содержится введение, три главы, заключение, список использованных источников (145 наименований). Она выполнена на 111 страницах, включает 11 таблиц и 65 рисунков.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Что такое SnO₂

Оксиды металлов (SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃ и т.д.) представляют собой достаточно интересный класс материалов для фундаментальных исследований, поскольку обладают широким диапазоном электрических и оптических свойств [29,30]. Одной из областей, в которой оксиды играют доминирующую роль, являются твердотельные газовые датчики [31]. Существует очевидная тесная связь между чувствительностью оксидов к газам и химической активностью газов на поверхности [32]. Широкий спектр оксидов проявляет чувствительность к окислению и восстановлению газов за счет изменения их электрических свойств, но SnO₂ (диоксид олова) был одним из первых рассмотренных и до сих пор наиболее часто используемых материалов для этих применений [33].

Диоксид олова представляет собой оксидный материал, в котором сочетаются высокая оптическая прозрачность (видимый диапазон ЭС) и низкое электрическое сопротивление [34]. Другое свойство SnO₂ и других прозрачных проводящих оксидов (ППО) заключается в том, что, хотя они прозрачны в видимом свете, однако хорошо отражают инфракрасное излучение. Это свойство отвечает за сегодняшнее доминирующее использование SnO₂ в качестве энергосберегающего материала. Например, архитектурные окна, покрытые SnO₂, позволяют передавать свет, но сохраняют тепло внутри здания в зависимости от климатических условий. Многие из бинарных ППО обладают высокой проводимостью из-за внутренних дефектов, то есть недостатка кислорода. Это также относится и к SnO₂, который в качестве широкозонного полупроводника в своей стехиометрической форме является хорошим изолятором. Однако нестехиометрия, в частности недостаток кислорода, делает его проводником.

Оксид олова является особенным в том отношении, что олово обладает двойной валентностью, причем олово предпочтительно достигает степени окисления 2⁺ или 4⁺.

Двойная валентность диоксида олова позволяет менять состав поверхности по молекуле кислорода [33].

Олово (Sn) является элементом четырнадцатой группы в периодической системе химических элементов. Оно обладает следующими свойствами: пластичность, ковкость, легкоплавкость, блестящая поверхность. Имеет серебристо-белый цвет. Олово имеет две распространенных модификации: α-модификация (серое олово) и β-модификация (белое олово). При высоких давлениях обнаружены также γ-олово и σ-олово. Серое олово – это низкоплавкий, серый порошок, который кипит при высоких температурах. Отличительной особенностью является то, что оно не реагирует с водой и гидратом аммиака. Однако серое олово реагирует с кислотами и концентрированными щелочами. Белое олово является мягким металлом белого цвета [35].

Двойная валентность олова определяет также и существование двух типов оксидов олова: SnO (оксид олова) и SnO₂ (диоксид олова). Диоксид олова является наиболее распространенной формой оксидов олова. Природный диоксид олова — это минерал-касситерит [33]. Его образование происходило в результате реакций гидролиза SnBr₄, SnCl₄, SnF₄, которые являются тетрагалогенидами, вышедшими из недр земли как раскаленные газообразные эманации. Одной из версий его образования является дегидратация оловянной кислоты, которая образуется в щелочных растворах из раствора дисульфида олова при определенном pH.

SnO₂ получают посредством сжигания металлического олова в кислороде или на воздухе при высоких температурах. Если металлическое олово нагреть в токе водяного пара, то и таким образом можно получить диоксид олова. К лабораторным способам получения диоксида олова относится прокаливание оксалата (можно взять сульфид) двухвалентного олова, а также обезвоживание SnO₂·nH₂O (гидратированная двуокись олова) при 700-800 °С [36]. У диоксида олова наблюдается структура рутила, как и у многих других оксидов металлов (TiO₂, RuO₂, GeO₂, MnO₂, VO₂, IrO₂ и CrO₂) [33]. Диоксид олова имеет вид белых кристаллов, которые не растворяются в воде. Это полупроводник по типу проводимости n, широкозонный [34]. Температура плавления диоксида олова составляет 1630 °С. Химическая стабильность наблюдается до 1100 °С [37]. Удельное электрическое сопротивление диоксида олова равно 3,4·10³ Ом·см, у ширины запрещенной зоны значение 3,6 эВ (при 300 К), подвижность электронов 7 см²/(В·с) [38]. Диоксид олова является важным компонентом для оптоэлектронных приложений [33]. Электропроводность монокристаллических, поликристаллических и пленочных образцов SnO₂ изучена во многих работах. В случае чистого диоксида олова электропроводность при температурах выше 100 °С претерпевает необратимые изменения, но при допировании сурьмой стабильна до 800 °С [37].

В большинстве случаев SnO₂ в чистом виде используется редко, но обычно его модифицируют примесными присадками и другими добавками. Легирование элементами V группы увеличивает проводимость на 3-5 порядков. Kilic, и Zunger показали, что энергия образования кислородных вакансий и междоузлий олова в SnO₂ очень мала, и поэтому эти дефекты легко образуются, что объясняет часто наблюдаемую высокую проводимость чистого, но нестехиометрического SnO₂. Следует отметить, что концентрация носителей заряда и, следовательно, проводимость дополнительно увеличиваются за счет внешних присадок. В случае SnO₂ это обычно Sb в качестве катионной присадки и F в качестве анионной присадки. Хотя эти легирующие примеси значительно увеличивают проводимость SnO₂, она не достигает низких значений проводимости, таких как в случае ИТО или легированного ZnO [33, 38].

1.1.1 Кристаллическая и зонная структура диоксида олова SnO₂

Для диоксида олова характерна тетрагональная решетка (тип – рутил) с параметрами: a = 0.4738 нм, c = 0.3188 нм. Базис Sn: (0,0,0); O: (0.304,0.304,0).

Рисунок 1.1 демонстрирует кристаллическую решетку диоксида олова:

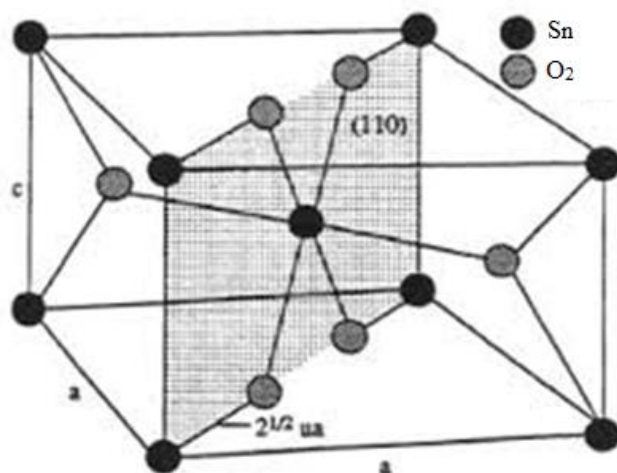


Рисунок 1.1 – Вид кристаллической решетки диоксида олова [38]

Зона Бриллюэна для решетки SnO₂ показана на рисунке 1.2:

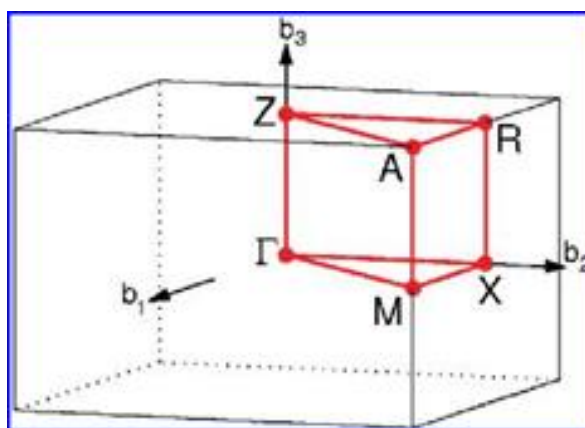


Рисунок 1.2 – Изображение зоны Бриллюэна у SnO₂ [38]

На рисунке 1.3 продемонстрирована поверхность Ферми у диоксида олова:

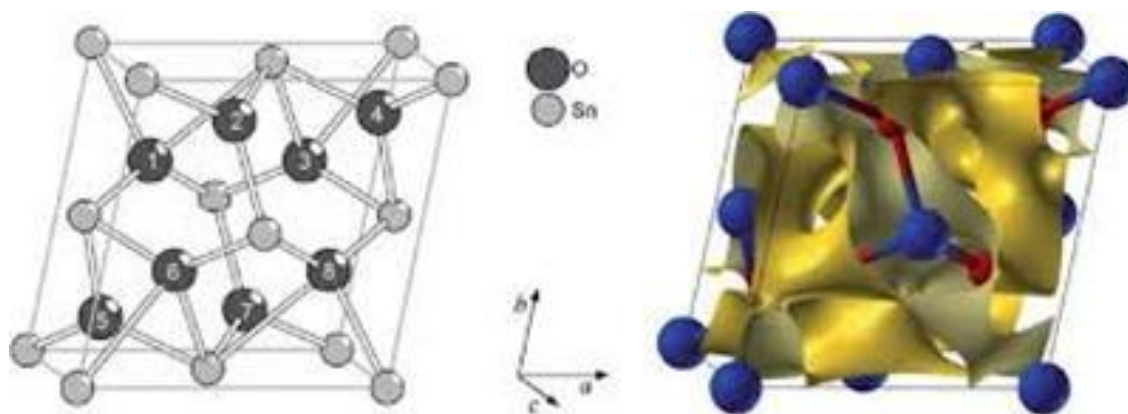


Рисунок 1.3 – Изображение поверхности Ферми у SnO₂ [38]

Диоксид олова обладает широкой оптической запрещенной зоной, что не позволяет осуществлять межзонные переходы в видимом диапазоне. Собственные присадки (дефицит кислорода) или примесные присадки отдают электроны в зону проводимости. Зона проводимости представляет собой одиночную полосу характера s-типа, которая сильно диспергирована с минимумом в точке Г зоны Бриллюэна (рисунок 1.4 а). Это вызывает легкую эффективную массу электронной проводимости и приводит к равномерному распределению плотности заряда электрона и, следовательно, относительно низкому рассеянию. Эти эффекты способствуют высокой подвижности электронной проводимости. Большой внутренний зазор в зоне проводимости препятствует адсорбции фотонов в видимом диапазоне [33].

Указанные выше особенности электронной структуры для SnO₂ представлены на рисунке 1.4 (а,б) и для сравнения приведены для In₂O₃.

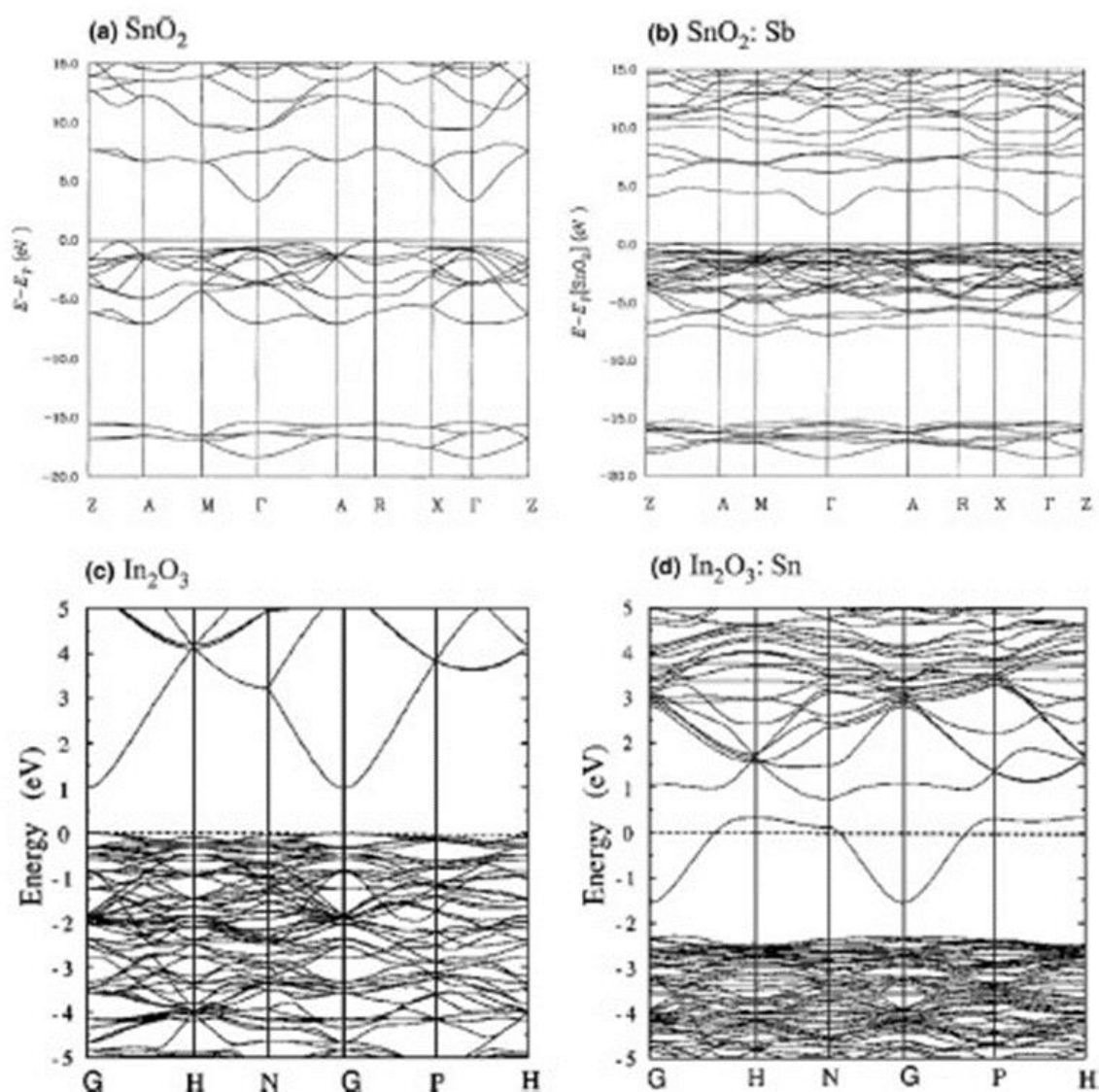


Рисунок 1.4 – Расчеты зонной структуры для (а) SnO₂, (б) SnO₂, легированного Sb [33]

1.1.2 Применение диоксида олова

Полупроводниковый диоксид олова SnO_2 используется в виде прессованных изделий и прозрачных тонких пленок. В настоящее время тонкопленочные материалы не утратили своей актуальности, кроме того являются достаточно популярными и востребованными [39]. Тонкие пленки образованы тонкими слоями материала. Толщина таких слоев начинается от долей нанометра (так называемый моноатомный слой) и доходит до нескольких микрон. Бывают жидкие, твердые и газообразные тонкие пленки. Однако последние встречаются редко. Следует отметить, что свойства тонких пленок, а также их структура и состав бывают отличными от объемной фазы, которая их образовала [40].

Широкое применение наноструктурированные пленки SnO_2 находят в электронной промышленности, оптике, а также оптоэлектронике. Основной характеристикой тонких пленок диоксида олова является изменчивость электропроводности при газовой адсорбции, что делает их очень популярными для применения в качестве сорбционных полупроводниковых сенсоров. Поэтому их применяют как чувствительные слои сенсоров взрывоопасных и токсичных газов [41]. Причиной применения тонкопленочного диоксида олова в качестве газовых сенсоров является также так называемый хеморезистивный эффект. Сущность которого заключается в изменении проводимости полупроводника при хемосорбции газов. Однако низкая селективность, возникающая из-за наличия на поверхности диоксида олова (SnO_2) адсорбционных центров в широком спектре, является существенным недостатком данного материала. Поскольку не дает возможности выделения вклада такого типа молекул в газовой фазе в суммарный электрический сигнал. Для того, чтобы улучшить селективность в высокодисперсную оксидную матрицу вводят специальные модификаторы. Такие модификаторы зачастую представлены переходными металлами или их оксидами. Они имеют способность воздействовать на каталитические, а также электронные свойства поверхности. Следует отметить, что у получаемых сенсоров наблюдается зависимость свойств как от метода их изготовления, так и от модификации [42].

Под прессованными изделиями подразумеваются порошки диоксида олова. Для изготовления прессованных изделий (нагревателей, электродов стекловаренных печей и др.) в SnO_2 обычно вносят небольшие добавки оксидов, хлоридов или органических соединений висмута, сурьмы, тантала. Обжиг таких изделий ведут при температуре порядка 1400 °С. Получаются материалы с хорошей электропроводностью, стабильные до 1400 °С. Добавки хлорида цинка или кадмия способствуют внедрению в решетку SnO_2 вводимых примесей, улучшают спекаемость и уменьшают пористость изделий, увеличивая соответственно электропроводность. Введение в материал электродов стекловаренных печей Sb_2O_5 снижает их сопротивление на 4-5 порядков [37].

Изучению свойств порошков диоксида олова посвящено много работ [43-47]. Но остановимся подробнее на тонких пленках диоксида олова.

Следует отметить, тонкие пленки из нелегированного SnO₂ быстро ухудшают свои свойства при нагреве выше 500°C, поскольку представляют собой метастабильную фазу. Легирование SnO₂ различными химическими элементами (F, Sb, Ga, Pd, Fe, Si, Ni, Gr, Au и т.д.) существенно улучшает электрические, оптические, газочувствительные и прочие свойства [37]. А также расширяет возможности применения тонких пленок диоксида олова.

Исследованию влияния легирования пленок диоксида олова сурьмой посвящено множество работ [48-54]. В работе [55] было обнаружено, что легирование сурьмой (Sb) тонких пленок SnO₂, нанесенных на кремниевые подложки, уменьшает шероховатость поверхности. Размеры кристаллитов, коэффициент экстинкции и удельное электрическое сопротивление также уменьшаются с увеличением концентрации Sb. Тогда как показатель преломления растет с увеличением концентрации сурьмы.

C. Guillen и J. Herrero исследовали вклад собственного и примесного легирования в тонкие пленки SnO₂ и SnO₂: Sb, полученные методом реактивного распыления. Получаемые ими образцы наносились на подложки из натриево-кальциевого стекла без подогрева методом реактивного напыления на постоянном токе. Ими было доказано, что легирование сурьмой улучшает электропроводность полученных образцов [56].

В работе [57] было установлено, что легирование сурьмой пленок диоксида олова приводит к тому, что термическая и химическая стабильность улучшаются при сравнении с легированными оловом пленками оксида индия. Наблюдается увеличение механической прочности, что дает возможность выдержки воздействий окружающей среды, которые неизбежны в работе солнечных элементов.

Работа [58] посвящена исследованию влияния добавки железа (Fe) на структурные и оптические характеристики тонких пленок SnO₂ р-типа. Выявлено влияние железа на распределение кислородных вакансий в диоксиде олова. Оптические результаты позволяют предположить наличие явления компенсации между кислородными вакансиями и введенными дырками после легирования Fe. На основании измерений вольт-амперной характеристики инверсия типа проводимости с n на p строго предсказывается, как следствие добавления железа.

Chafia Khelifi и Abdallah Attaf исследовали влияние добавки титана (Ti) на свойства пленок SnO₂, которые получены методом ультразвукового напыления. Легирование титаном осуществлялось с целью минимизирования «плохих свойств» чистого SnO₂. Рентгеновская дифракция показала, что структура рутила остается такой же, как у чистого диоксида олова, но с лучшей кристаллизацией. Легирование титаном увеличивает коэффициент пропускания до 83%, а проводимость около $1,4 \times 10^2$ (Ом · см)⁻¹ примерно, с высокими значениями добротности около $7,64 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹. Полученные результаты имеют важное значение при разработке биодатчиков и для оптоэлектроники [59].

В работе [60] отмечалось, что влияние добавок элементов IA группы (Li, Na и K) в состав тонких пленок диоксида олова приводит к уменьшению их запрещенной зоны.

Влияние легирования Mg на оптические и электрические свойства тонких пленок SnO₂ осуществлено в [61]. Показано, что удельное сопротивление значительно увеличилось с увеличением концентрации магния Mg. Также наблюдалось преобразование типа проводимости от n к p. При фотолюминесценции при комнатной температуре наблюдались сильное ультрафиолетовое и сравнительно слабое сине-зеленое излучение, что свидетельствует о нарушении правила дипольного запрета объемного SnO₂ в пленках SnO₂, легированных магнием.

Исследование влияния легирования диспрозием (Dy) на ключевые линейные, нелинейные и оптические ограничения характеристики пленок SnO₂ для оптоэлектронных и лазерных приложений проведено в работе [62]. Наблюдается сильное влияние легирования Dy на структурные, морфологические, колебательные, линейные и нелинейно-оптические свойства пленок SnO₂. С увеличением концентрации легирования в SnO₂ размер кристаллитов уменьшается, а плотность дислокаций и степень искажения решетки увеличиваются. Характеристики рамановских пиков легированных тонких пленок SnO₂ уширяются. Оптические исследования показывают, что полученные тонкие пленки обладают высокой прозрачностью. Поглощение увеличивается с увеличением концентрации легирования из-за увеличения дефектных состояний. Также наблюдается, что оптическая ширина запрещенной зоны сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением концентрации легирования Dy, что связано с эффектом Бурштейна-Мосса (БМ). Кроме того, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления сначала снижаются при небольшой концентрации легирования (1–3%) из-за увеличения концентрации носителей заряда, а затем увеличиваются при более высоком легировании (5–7%) из-за увеличения дефектов в решетке SnO₂.

Поскольку в данной диссертации исследовались тонкие пленки диоксида олова, легированные фтором (FTO), то большой интерес представляют работы, направленные на изучение этого легирующего элемента. Добавки фтора увеличивают электропроводность пленок, не снижая их прозрачности, кроме того, придают им мелкодисперсность [37]. Пленки диоксида олова, легированные фтором (SnO_{2-x}F_x) имеют высокую прозрачность (видимая область света), а также относительно низкое сопротивление. Поэтому их широко применяют как прозрачные электрические контакты в солнечных батареях, тонкопленочных транзисторах, электрохромных системах (так называемые «умные» окна, дисплеи) и т.д. [63].

Следует отметить, что перед учеными стоят задачи не только улучшения свойств получаемых пленок SnO₂, но и безопасность процесса их получения и использования. Так, в работе [64] пленки легированного фтором оксида олова (FTO) были изготовлены на стеклянной подложке с помощью процесса так называемого «зеленого» золь-гелевого покрытия методом погружения. То есть, нетоксичный SnF₂ использовался в качестве источника фтора для замены токсичного HF. В работе были получены следующие результаты. С увеличением концентрации фтора размер зерен варьировался от 43 до 21 нм, что на самом деле

критически влияет на результирующие электрические и оптические свойства. Отожженная при 500° С пленка FTO, содержащая 6 мол.% SnF₂, показывает низкое удельное электрическое сопротивление, концентрацию носителей $1,1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, холловскую подвижность $8,1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, оптическое пропускание 90,1% и оптическую ширину запрещенной зоны 3,91 эВ.

Однако, применение находит не только диоксид олова, но также композиты на его основе. Так в работе [65] рассмотрены последние разработки газовых сенсоров из различных композитов на основе SnO₂, включая SnO₂ / неорганический оксид металла, SnO₂ /углеродные наноматериалы, SnO₂ / благородные металлы, SnO₂ / полимер и SnO₂/ другие материалы. Большинство приведенных материалов показали, что с помощью композитов газочувствительные свойства материала могут быть значительно улучшены, а также такие свойства, как высокая чувствительность, низкая рабочая температура, быстрая реакция, превосходная стабильность или низкий предел обнаружения.

Работа [66] посвящена синтезу оптически важных нанокompозитов SnO₂ / CdSe. В этой работе пленки получали на гибких подложках из ацетата целлюлозы методом центрифугирования. Микрофотографии АСМ и СЭМ показывают преобразование полых наноструктур SnO₂ в чешуйчатые структуры. Сдвиг пиков фотолюминесценции в сторону более высоких длин волн и возникновение новой полосы поглощения в видимой области для SnO₂ / CdSe по сравнению с обычным SnO₂, наблюдаемое из-за эффективного разделения зарядов, происходит на электронных уровнях.

Улучшение свойств пленок SnO₂ за счет легирования и вхождение SnO₂ в состав нанокompозитов способствует широкому спектру применения данного материала в практических целях. К примеру сферический композит SnO₂ / TiO₂ служит анодом для литий-ионных батарей, в которых композитный электрод не только обеспечивает высокую начальную удельную емкость разряда 1476 мАг^{-1} и сохраняет 483 мАг^{-1} после 40 циклов при 500 мА г^{-1} , но также имеет низкое сопротивление передачи примерно 56,33 Ом, высокий коэффициент Варбурга до $85,82 \text{ Ом см}^2\text{с}^{-0.5}$ и высокий коэффициент диффузии ионов лития приблизительно $6,934 \text{ Е}^{-15}\text{см}^2\text{с}^{-1}$ при температуре окружающей среды [67].

В работе [68] синтезирован композитный анодный материал SnO₂ / графен, который также применяется для литий-ионных аккумуляторов. В мягких гидротермальных условиях металлическое олово работает как восстановитель для многослойного оксида графена (GO) для подготовки двухмерных (2D) листов восстановленного оксида графена (RGO), так и как источник металла для однородно распределенных наноструктурированных оксидов олова (Sn / SnO / SnO₂). После дальнейшей термообработки получается композит SnO₂ / RGO, в котором частицы Sn и SnO превращаются в SnO₂, а наноразмерный SnO₂ хорошо стабилизируется с помощью микромасштабного трехмерного пористого поддерживающего каркаса RGO.

Wojciech Maziarz описывает тонкопленочные наногетероструктуры TiO₂ / SnO₂, которые были исследованы на предмет обнаружения NO₂. Было показано,

что поверхность SnO_2 хорошо развита с однородно диспергированными поликристаллическими наночастицами TiO_2 . Добавление тонкого слоя TiO_2 увеличивало реакцию наноструктуры SnO_2 на NO_2 . Реакции сенсора $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ на восстановительные газы CO и H_2 были значительно ниже [69].

1.2. Основы метода золь-гель

Существуют различные методы осаждения пленок, среди которых выделяются: химические (Chemical Deposition) и физические (Physical Vapor Deposition). Химические методы базируются на осаждении жидких и газообразных прекурсоров, а также последующем образовании пленки на поверхности подложки. Процесс образования пленки на поверхности подложки происходит из-за химических превращений прекурсоров. Физические же методы состоят в следующем: от мишени (трехфазный источник) происходит транспорт пленочного материала в атомном виде на подложку. Далее наблюдается конденсация, в результате чего формируется покрытие [39].

В последние годы наблюдается активное развитие химических методов осаждения пленок. Химические методы не требуют создания вакуума, что существенно упрощает технологический процесс и как следствие уменьшает стоимость пленок. Химические технологии позволяют легко получать пленки, имеющие сложный состав, а также брать под контроль их морфологию и состав. Кроме того, полученные пленки имеют высокую степень гомогенности.

Химические методы синтеза тонкопленочных материалов подразделяют на 2 группы. Что касается первой группы, то процесс осаждения в ней происходит из газообразных прекурсоров, во второй же осаждение протекает из жидких растворов прекурсоров.

Одной из основ нанотехнологии и нанохимии является коллоидная химия. Размеры коллоидных наносистем имеют диапазон $1 \div 100$ нм. К таким коллоидным наносистемам относятся микроэмульсии, мицеллы, коллоидные кластеры халькогенидов металлов, металлов и оксидов. Данные объекты чрезвычайно интересны как для нанотехнологии в связи с возможностью разнообразного применения, так и для фундаментальной науки.

Коллоидная система – это такая система, в которой пузырьки дисперсной фазы, дискретные частицы или капли распределены в другой фазе. Эта фаза часто непрерывная. Она называется дисперсионной средой. Отличие этих двух фаз в агрегатном состоянии и составе. Коллоидные системы представляют собой разновидность систем дисперсных с размерами частиц менее 1 мкм [39].

Методы жидкофазного синтеза широко используются для получения композиционных материалов и покрытий. В отличие от твердофазных методов, где используются высокотемпературные операции спекания и плавления, процессы жидкофазного синтеза протекают при низких температурах. Кроме того, гомогенизация исходных компонентов происходит на молекулярном уровне, что обеспечивает получение однородных по составу материалов. Однако жидкофазный синтез чрезвычайно чувствителен к изменению технологических условий. К методам жидкофазного синтеза относятся многие методы «мокрой

химии»: золь-гель технология, химическое осаждение из растворов, гидротермальный синтез, метод ионного наслаивания, метод Ленгмюра-Блоджетт и др. [70].

Технология, с помощью которой получают органо-неорганические (к примеру керамика, катализаторы, мембраны, адсорбенты и другие композиты) и неорганические материалы, основанная на переходе сначала в золь гомогенного раствора, а на втором этапе в гель, носит название золь-гель технология [71].

Золь – это такая дисперсная система, которая содержит твердую нанодисперсную фазу и дисперсионную среду в жидком агрегатном состоянии. Гель представляет собой трехмерную структуру, иначе гигантский кластер, образующийся при агрегации частиц во время старения золя («созревания»). Гель также относится к композиционным материалам, он содержит жидкую и твердую взаимопроникающие фазы [70].

Сольватация, а в случае если рассматриваются водные системы – гидратация, относится к процессам взаимодействия фаз дисперсных систем. В процессе сольватации образуются сольватные (гидратные) оболочки вокруг частиц дисперсной фазы из молекул дисперсионной среды. Выделяют следующие дисперсные системы:

1) лиофильные (в случае если вода выступает дисперсионной средой – гидрофильные), к которым относятся микроэмульсии, мицеллярные растворы ПАВ (поверхностно активные вещества), водные растворы некоторых ВМС (высокомолекулярные соединения), к примеру белки (яичный белок, желатин), полисахариды (крахмал) и т.д. К лиофильным дисперсным системам относятся также критические эмульсии. Ключевой характеристикой данных систем является сильное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды. В случае предела можно наблюдать полное растворение. Образование лиофильных дисперсных систем происходит самопроизвольно по причине процесса сольватации. Компенсация возрастания энергии при диспергировании, связанного с увеличением поверхности, происходит за счет уменьшения энтропии при сольватации и увеличения энтропии в поступательном броуновском движении за счет участия частиц. Леофильные системы являются устойчивыми по отношению к образованию агрегатов коллоидных частиц, иначе говоря агрегативно термодинамически устойчивы. Под коагуляцией подразумевается слипание коллоидных частиц. Если рассматриваются частицы жидкости, тогда такой процесс носит название коалесценции. Термин «коагуляция» используется в случае полного разделения в золе фаз (то есть при потере устойчивости золями);

2) лиофобные (в случае если вода выступает дисперсионной средой – гидрофобные) дисперсные системы, к которым относятся золи, суспензии и эмульсии. Для данных систем отмечается слабое взаимодействие между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды. В отличие от лиофильных систем самопроизвольного образования не происходит. Чтобы они образовались необходимо проделать работу. Леофобные дисперсные системы являются неустойчивыми агрегативно и термодинамически. Самопроизвольная

агрегация частиц дисперсной фазы характерна для них. Метастабильность (то есть относительная устойчивость) данных систем объясняется низкими скоростями агрегации (т.е. кинетическими факторами) [72].

Следует отметить, что такое понятие, как прекурсор в золь-гель технологии обозначает вещество, способное образовывать полимолекулы, мицеллы, полисольватированные группы, выступающие как основа возникновения зародышей наночастиц золя. Чтобы вещества могли быть применены в качестве прекурсоров, они должны гидролизироваться. К примеру: соли металлов (оксохлориды ванадия, хлориды титана), алкоксиды некоторых металлов (Zr, Ti, Sn, Al и др.), алкоксиды кремния $\text{Si}(\text{OR})_4$.

Для реализации процессов поликонденсации (зачастую «процесс гидролитической поликонденсации») и гидролиза необходимо введение воды в реакционную среду. Такие вещества, как катализаторы необходимы для инициации процесса гидролиза и регулирования его скорости. В золь-гель технологии гидролиз подразделяется на щелочной и кислый, поскольку в качестве катализаторов зачастую выступают щелочи и кислоты [70].

Рисунок 1.5 демонстрирует процесс перехода истинного раствора в золь, а затем в гель.



Рисунок 1.5 – Стадии образования золя и геля [71, 73]

Для придания новых полезных свойств получаемым материалам растворы легируют различными добавками: кислотами, водой и спирторастворимыми солями, различными органическими соединениями.

Раствор, в котором равномерно распределено одно вещество в другом, называется истинным раствором. В таком растворе ионы или молекулы растворенного вещества выступают в качестве дисперсных частиц. Это означает, что его характеристикой является ионная или молекулярная степень дисперсности. Дисперсные частицы не могут быть обнаружены оптическим путем, поскольку их диаметр составляет менее $0,1 \text{ \AA}$.

Процесс гидролитической поликонденсации молекул прекурсора приводит к образованию наночастиц (то есть твердой фазы) зачастую с размерами от 1 до 100 нм.

Введение легирующих добавок в синтезируемые материалы может осуществляться что называется *in situ* («на месте») при золь-гель синтезе. Чтобы это осуществить добавляется в раствор прекурсора необходимое количество раствора кислот или солей, содержащих нужные элементы (к примеру H_3PO_4 , H_3BO_3 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также хлориды и нитраты различных металлов). Легирующие соединения носят название допантов. Допанты в ионной или молекулярной форме встраиваются в структуру (решетка структурной сетки) золя или геля. Допанты, а вернее их наночастицы, равномерно распределяются в структуре покрытия. Синтезированные покрытия представляют собой наноконкомпозиты.

Следует отметить, что золи, гели, ксерогели (то есть продукты золь-гель синтеза) являются также фрактальными объектами.

В полученных при помощи золь-гель технологии наноконкомпозитах рассматривается фрактальная структура физических объектов. Данные объекты являются результатом агрегации наночастиц золя. Полученные объекты имеют ветвистую, а также рыхлую структуру. Они носят название фрактальных кластеров или же фрактальных агрегатов.

Основной характеристикой фрактальных объектов является так называемая фрактальная размерность (D), которая помогает произвести оценку или развитости поверхности агрегатов, или их плотности [70].

1.3. Влияние кислотности раствора в золь-гель процессе на структуру и свойства наноразмерных пленок SnO_2

Рассмотрим влияние pH растворов в золь-гель процессе на свойства наноразмерных пленок SnO_2 . В работе [11] рассмотрено влияние pH раствора на структурные, оптические и морфологические свойства наночастиц SnO_2 . Значение pH раствора меняли от 7 до 11. Было обнаружено, что оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается с увеличением pH. Однако свойства пленок не учитывались при изменении pH с показателем меньше, чем pH при котором выпадает оловянная кислота. В работе [74] обращают внимание на изменение pH при добавлении NH_4F в пленкообразующую систему. Приведено сравнение свойств пленок SnO_2 в зависимости от pH. Однако системного подхода к определению влияния кислотности на структуру и свойства пленок нет.

В [75] рассмотрен синтез двумерных структур оксида олова гидротермальным методом путем добавления $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25% водный раствор) к раствору объемом 3, 5, 7, 10 мл. Но влияние добавки на структуру пленок не учитывалось.

В работе [76] нанесение оксида олова из тонкого водного тетрахлорида олова активировали добавлением аммиака. Его добавляли по каплям до достижения pH 12. Структурные и морфологические свойства SnO_2 изменились.

При этом в исследованиях не учитывалось изменение кислотности от исходного значения до pH выпадения оловянной кислоты ($\text{pH} \approx 2$).

В настоящей диссертации исследуются свойства пленок SnO_2 при изменении pH ниже уровня осаждения оловянной кислоты путем добавления в раствор водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Диапазон 1,4–1,53 был выбран потому, что наблюдаются изменения в поглощении света и поверхностном сопротивлении, так что существует переход от образования поверхности к образованию объема SnO_2 . Преимуществом комплексного исследования является зависимость прозрачности образцов и их сопротивления от изменения pH пленкообразующей системы, что очень важно для солнечных элементов и сенсоров.

1.4. Способы нанесения в золь-гель методе и их влияние на структуру получаемых пленок

Существуют различные способы нанесения тонких пленок диоксида олова на подложку. Среди наиболее распространенных способов выделяют:

1) метод центрифугирования (Spin-Coating) – данный метод заключается в нанесении раствора на подложку и последующим помещением подложки в центрифугу, где центробежные силы равномерно распределяют раствор по поверхности подложки;

2) метод распыления или спрей-пиролиз (Spraying or Spray Pyrolysis) – данный метод заключается в распылении растворов на подложку, после чего распыленные частицы переносятся и конденсируются на подложке;

3) метод окунания или погружения (Dip-Coating). Суть данного метода заключается в следующем: подложку погружают в раствор, а затем ее медленно вытягивают из него [39].

1.4.1. Метод центрифугирования (Spin-coating)

Рассмотрим метод центрифугирования (spin-coating) или как его еще называют метод центробежного нанесения пленки. Осаждающий слой в данном методе формируется в результате растекания по подложке, поскольку на него действуют центробежные силы.

Гомогенность, а также толщина получаемых пленок зависят от плотности и других свойств анализируемого раствора (золя) [77].

Данный метод применяют в случае нанесения пленок (тонких, наноразмерных) на плоские подложки. На рисунке 1.6 представлена схема процесса нанесения, в данном случае золя, непосредственно данным методом:

1) каплю раствора (или золя) наносят в центр либо неподвижной подложки, либо подложки, которая медленно вращается;

2) распределение раствора (или золя) по подложке происходит вследствие ее вращения (угловая скорость высокая), под действием центробежной силы;

3) вращение подложки способствует одновременному интенсивному испарению из золя жидкой фазы.

Следует отметить зависимость толщины и однородности получаемых в данном методе пленок от следующих параметров:

- 1) состав раствора или золя;
- 2) вязкость раствора или золя;
- 3) состояние поверхности выбранной подложки;
- 4) скорость вращения центрифуги;
- 5) температура;
- 6) влажность окружающей среды.

Последние три параметра относятся непосредственно к параметрам процесса. То есть большую роль на итоговый результат оказывает не только качество раствора, но и ход процесса получения пленки [39].

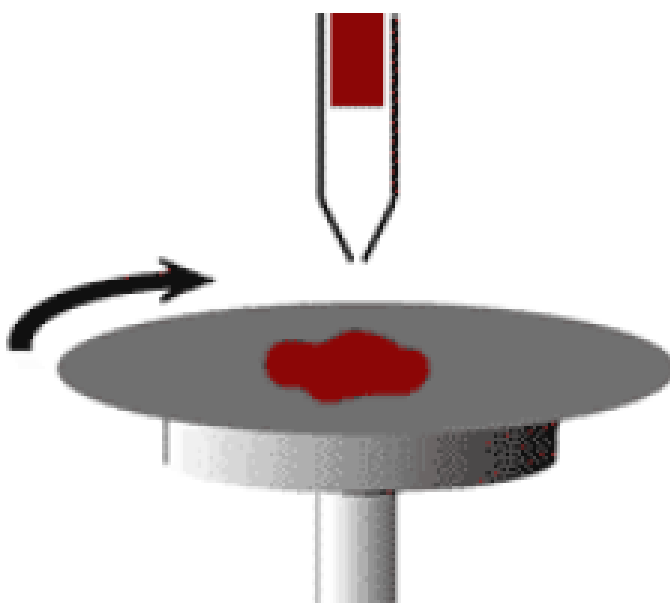


Рисунок 1.6 – Нанесение золя с применением центрифугирования [39]

1.4.2. Метод спрей-пиролиза (Spraying) или распыления

Следующим методом получения тонких пленок является метод спрей-пиролиза (Spraying) или распыления. Его преимущества перед другими методами заключаются в низких эксплуатационных затратах, воспроизводимости свойств, простом способе легирования вещества, большой поверхности зоны покрытия и т.д. При спрей-пиролизе раствор (зачастую водный), который содержит соли металла, распыляют на нагретую подложку. Пленку, как правило, образуют перекрывающиеся дискообразные структуры солей металлов. Эти структуры на нагретой подложке трансформируются в оксиды [78].

Процесс осаждения в данном методе происходит по стадиям:

- 1) распыление – процесс трансформации раствора прекурсора в аэрозоль;
- 2) транспорт аэрозоля на нагретую подложку;
- 3) разложение прекурсора на поверхности подложки.

Чтобы получить аэрозоли применяют различные распылители. К примеру: электростатические, пневматические и ультразвуковые.

При динамическом взаимодействии потока газа с жидкостью происходит процесс пневматического распыления. Принцип работы простейшего пневматического распылителя следующий. На первом этапе осуществляется подача в сопло сжатого воздуха, кислорода или водяного пара. Их выход из сопла происходит при большой скорости. В следствие разрежения происходит поднятие по каналу жидкости, далее осуществляется ее попадание в струю газа. Между жидкостью и газом происходит трение. Как результат их взаимодействия происходит как бы вытягивание жидкости в отдельные нити. Далее процесс сопровождается распадом этих нитей на мелкие капли. Получение относительно мелкодисперсных капель аэрозоля (диаметр 100-200 мкм) осуществляется с использованием пневматического способа распыления золь, либо растворов. При этом на размер капель влияют следующие свойства растворов (золь): поверхностное натяжение, вязкость. Также влияние оказывает энергии потока газа, которую он сообщает жидкости. Метод спрей-пиролиза дает возможность распыления достаточно вязких жидкостей [39].

На рисунке 1.7 представлен процесс осаждения пленки при помощи технологии спрей-пиролиза.

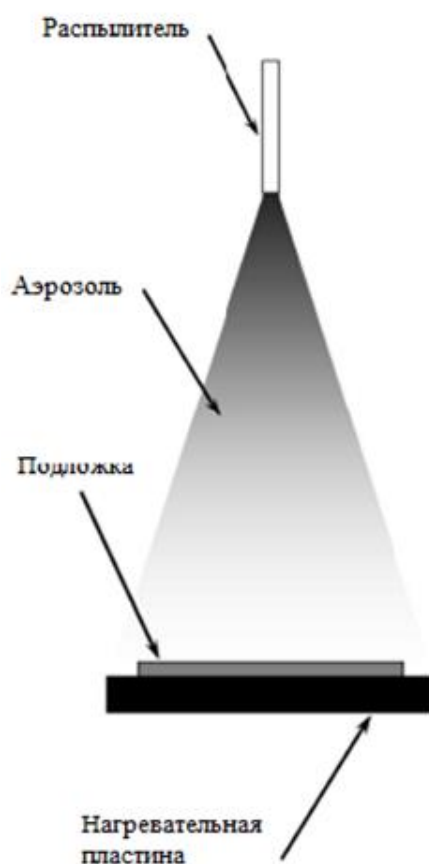


Рисунок 1.7 – Процесс осаждения пленки с помощью технологии спрей-пиролиза [39]

Переход в аэрозольное состояние в случае ультразвукового способа распыления раствора осуществляется путем сообщения жидкости колебаний механического характера. Эти колебания имеют ультразвуковую частоту. Подвод акустической энергии может осуществляться через жидкость или газ. Ультразвуковое излучение, подведенное через газ, способствует образованию аэрозоля, у которого наблюдается большой разброс размера капель. Капли достигают размера от десятков до сотен микрометров. Монодисперсный аэрозоль, имеющий размеры капель от двух до четырех микрометров, можно получить если проводить распыление через подведение акустической энергии через жидкость к рабочей зоне. К преимуществам распыления при помощи ультразвука относятся: возможность распыления вязких жидкостей, не применяя дополнительный распыляющий агент; возможность получения монодисперсного и мелкодисперсного распыления.

Еще одним видом распыления является электростатическое распыление. Суть данного типа распыления заключается в сообщении электростатического заряда жидкости путем подачи на распылитель высоковольтного потенциала относительно поверхности, которая будет покрываться. Распад пленки жидкости на капли с размерами, при которых уравнивание сил взаимного отталкивания капель происходит при помощи сил поверхностного натяжения, осуществляется при воздействии кулоновских сил. Проявляющаяся при взаимодействии поля с заряженной частицей сила дробит частицы на частицы, с меньшим размером. Следует отметить, что поле в данном случае электростатическое, напряженность в нем достаточно высокая. Как результат, на поверхности подложки происходит оседание мелкодисперсной аэрозоли, которая равномерно распределена. К факторам, влияющим на электростатическое распыление относятся: величина напряженности электрического поля, величина поверхностного натяжения, проводимость жидкости, а также вязкость.

В настоящее время механизм образования пленки с помощью метода спрей-пиролиза остается недостаточно изученным, поскольку является весьма сложным.

Чтобы получить однородную сплошную пленку необходимо появление капли у подложки сразу после того, как растворитель испарится из нее. Но при транспорте в газовой фазе наблюдается постепенное высыхание капель аэрозоля. При оседании прекурсора на поверхности капли образуется пористая твердая корка. А в процессе полного высыхания происходит образование полых твердых частиц. Когда они оседают на поверхности подложки можно наблюдать резкое ухудшение морфологии пленки. Чтобы предотвратить преждевременное высыхание капель необходима оптимизация следующих параметров: температура подложки, концентрация раствора, скорость несущего газа, расстояние до подложки, размер капель [39].

При проведении спрей-пиролиза растворов важно помнить, что может происходить разложение различных компонентов раствора, так как у них разная устойчивость к нагреванию. Поэтому разложение может возникнуть либо на

стадии полета к подложке, что приводит к оседанию части компонентов в виде агломератов или же твердых частиц на нагретую подложку. Другая же часть подвергается пиролизу после того, как капли осядут на нагретую подложку. Эти процессы могут снижать фазовую, а также химическую гомогенность пленок. Кроме того, необходимо проводить корректировку состава у исходных растворов, чтобы повысить в них количество летучих компонентов. Поскольку может наблюдаться отклонение состава пленки от необходимого из-за различной летучести компонентов раствора.

Рисунок 1.8 демонстрирует транспорт материала, который был распылен на поверхность подложки, в зависимости от температуры подложки и исходного размера капель.

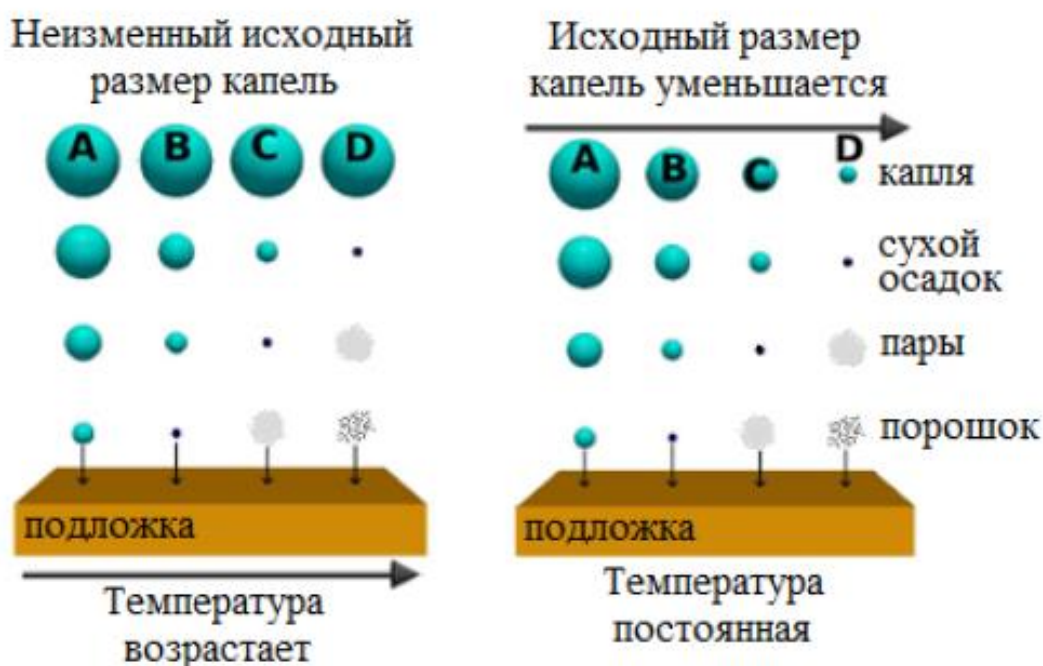


Рисунок 1.8 – Демонстрация изменения частиц аэрозоля в зависимости от температуры подложки, а также исходного размера капель аэрозоля при технологии спрей-пиролиза [39]

1.4.3. Метод окунания или вытягивания (Dip-coating)

Одним из широко применяемых методов получения тонкопленочных материалов является метод окунания или вытягивания (Dip-coating). Отличительной чертой данного метода является возможность получения пленочных покрытий при нанесении раствора (золя) на подложки произвольной формы.

Данный метод выполняется поэтапно следующим образом:

- 1) подложку погружают в раствор;
- 2) выдерживают в растворе;
- 3) медленно вытягивают с постоянной скоростью из раствора;
- 4) сушат.

Зачастую после процесса того, как пленка высохла, происходит ее высокотемпературная обработка. Это необходимо для синтеза и кристаллизации пленки. На рисунке 1.9 представлена технология нанесения раствора (золя) методом окунания или вытягивания.

На морфологию пленок, синтезированных методом окунания или вытягивания, оказывают влияние следующие факторы: вязкость раствора, его состав, а также концентрация, скорость вытягивания из раствора, шероховатость поверхности подложки, а также влажность и температура окружающей среды.

Следует отметить, что получаемые пленки имеют толщину не более 100 нм. Чтобы получить более толстые пленки необходимо повторить процессы вытягивания, сушки и температурной обработки нужное количество раз [39].

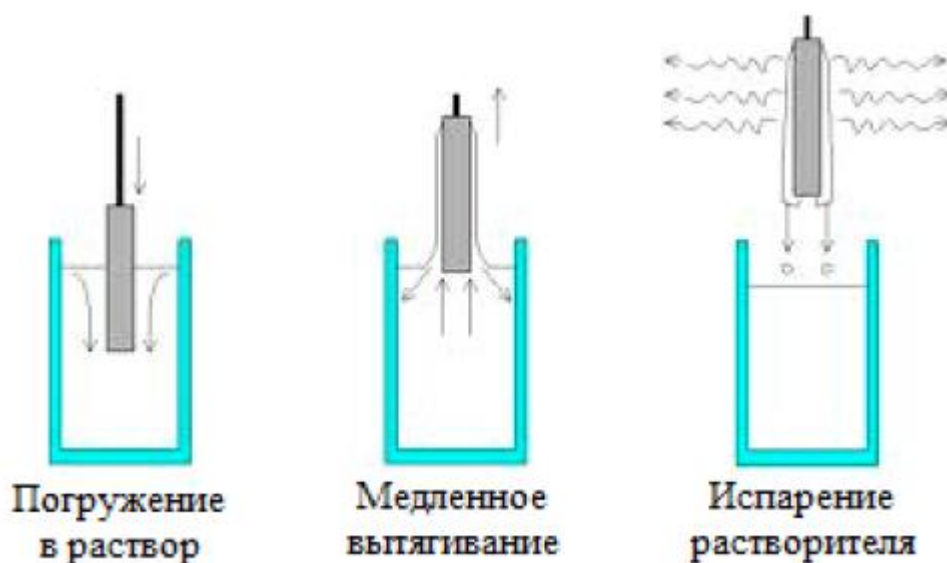


Рисунок 1.9 – Технология нанесения раствора (золя) методом окунания или вытягивания [39]

1.5. Природа газовой чувствительности диоксида олова

Диоксид олова является нестехиометрическим оксидом. Впрочем, таким свойством обладает большое количество оксидов металлов. Диоксид олова характеризует дефицит по кислороду. Формула его состава имеет вид $\text{SnO}_{2-\delta}$. Здесь δ является отклонением от стехиометрии и определяется в промежутке $10^{-5} < \delta < 10^{-3}$ [79]. К основным собственным дефектам диоксида олова относятся ионизированные вакансии кислорода. Определение электрических свойств материала, а именно концентрации свободных носителей заряда и электронного типа проводимости, осуществляется за счет данных дефектов. Вероятнее всего у диоксида олова образование собственных атомных дефектов происходит по следующей реакции:



$$V_o = V_o^+ + e. \quad (1.2)$$

$$V_o^+ = V_o^{2+} + 2e. \quad (1.3)$$

Данная реакция носит название реакции Шоттки.

У вакансий кислорода V_o^+ и V_o^{2+} энергетические уровни находятся ниже расположения края зоны проводимости (глубина 30 – 40 и 140-150 мэВ) [80]. Следует отметить, что для уменьшения концентрации вакансий кислорода у материала необходим его отжиг в атмосфере кислорода. Наличие избытка кислорода в фазе диоксида олова может быть в случае, если температура $T < 1423\text{K}$. При более высоких температурах в фазе SnO_2 возможен только избыток металла. Таким образом, для диоксида олова увеличение температуры более 1423K приводит к изменению проводимости из n- типа в p-тип [81].

В полупроводниках существует тесная взаимосвязь природы сенсорного сигнала и процесса хемосорбции молекул. Протекание данного процесса осуществляется с участием в приповерхностном слое материала свободных электронов. Образование O^- , O^{2-} и $(\text{O}_2)^-$ ионов на поверхности пленки SnO_2 происходит за счет адсорбции кислорода на воздухе. Протекание процесса десорбции данных ионов наблюдается при следующих температурах соответственно: 50°C , 100°C и 450°C . Барьерная и инжекционная модели относятся к основным моделям, которые описывают влияние на свойства диоксида олова газов [82,83]. Адсорбированный атомарный кислород, реагируя с восстанавливающим газом, способствует инжекции дополнительных электронов в зону проводимости. Это описывает инжекционная модель. Для барьерной модели характерна возможность вариаций для электронов потенциального барьера. Электронный потенциальный барьер снижается за счет уменьшения концентрации кислорода при окислении газа. Как следствие проводимость увеличивается. Увеличение электропроводности и уменьшение работы выхода электрона происходит из-за присутствия в воздухе газ-восстановителей CO , H и H_2 . На ряду с этим газы-окислители CO_2 и O_2 дают обратный эффект.

На рисунке 1.10 продемонстрирована зонная структура диоксида олова в условиях адсорбции [84]. В части А на данном рисунке представлена зонная диаграмма в объеме полупроводника. Электроны зоны проводимости участвуют в процессе хемосорбции молекул кислорода из воздуха. Это может быть описано через уравнение:



Процесс образования обедненного слоя рядом с поверхностью кристалла полупроводника происходит за счет хемосорбции кислорода. Концентрация электронов в данном слое меньше, чем в объеме.

Объемный заряд искривляет следующие зоны и уровни вблизи поверхности: E_V (валентная), E_C (зона проводимости), E_D (донорный уровень) и

E_A (акцепторный уровень). Это представлено в части В на рисунке 1.10. Природа поверхностных центров дает зависимость положению E_{SS} . E_{SS} – уровень поверхностных состояний. $\Delta\Phi$ – работа выхода электрона.

Изменение $\Delta\Phi$ вследствие хемосорбции определяется формулой:

$$\Delta\Phi = e\Delta V_s + \Delta\chi + \Delta(E_C - E_F), \quad (1.5)$$

где $e\Delta V_s$ является величиной барьера Шоттки, $\Delta\chi$ – изменение величины сродства к электрону, $\Delta(E_C - E_F)$ – сдвиг зоны проводимости относительно уровня Ферми.

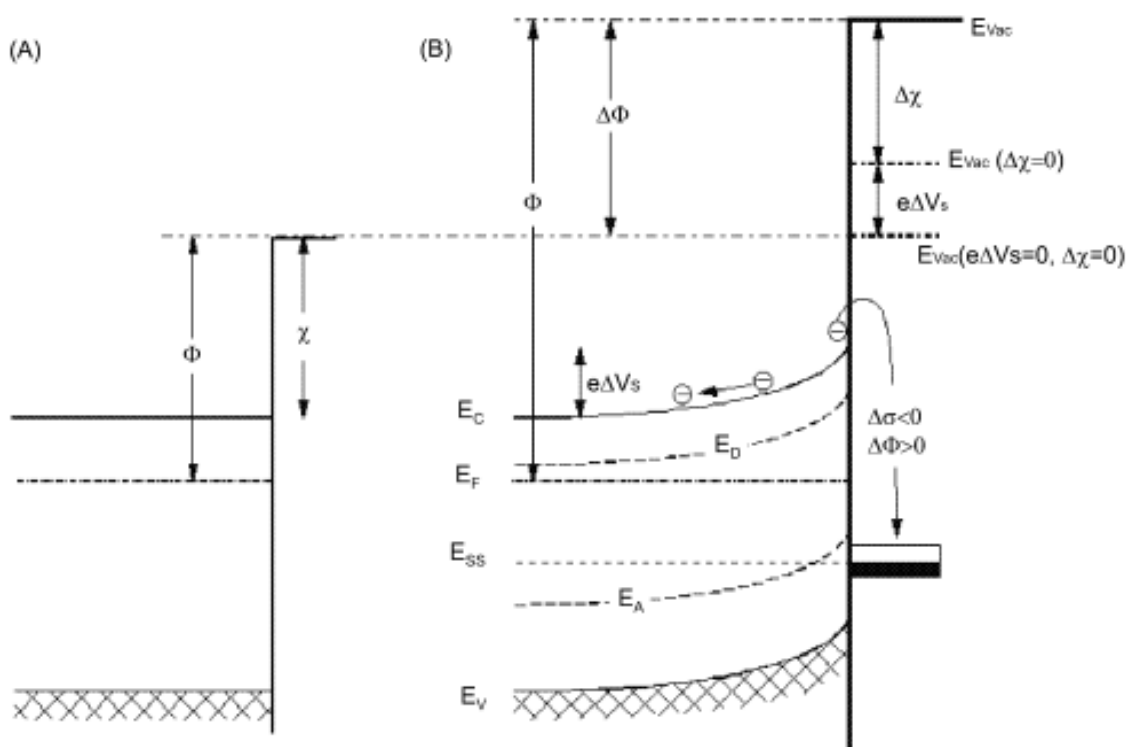


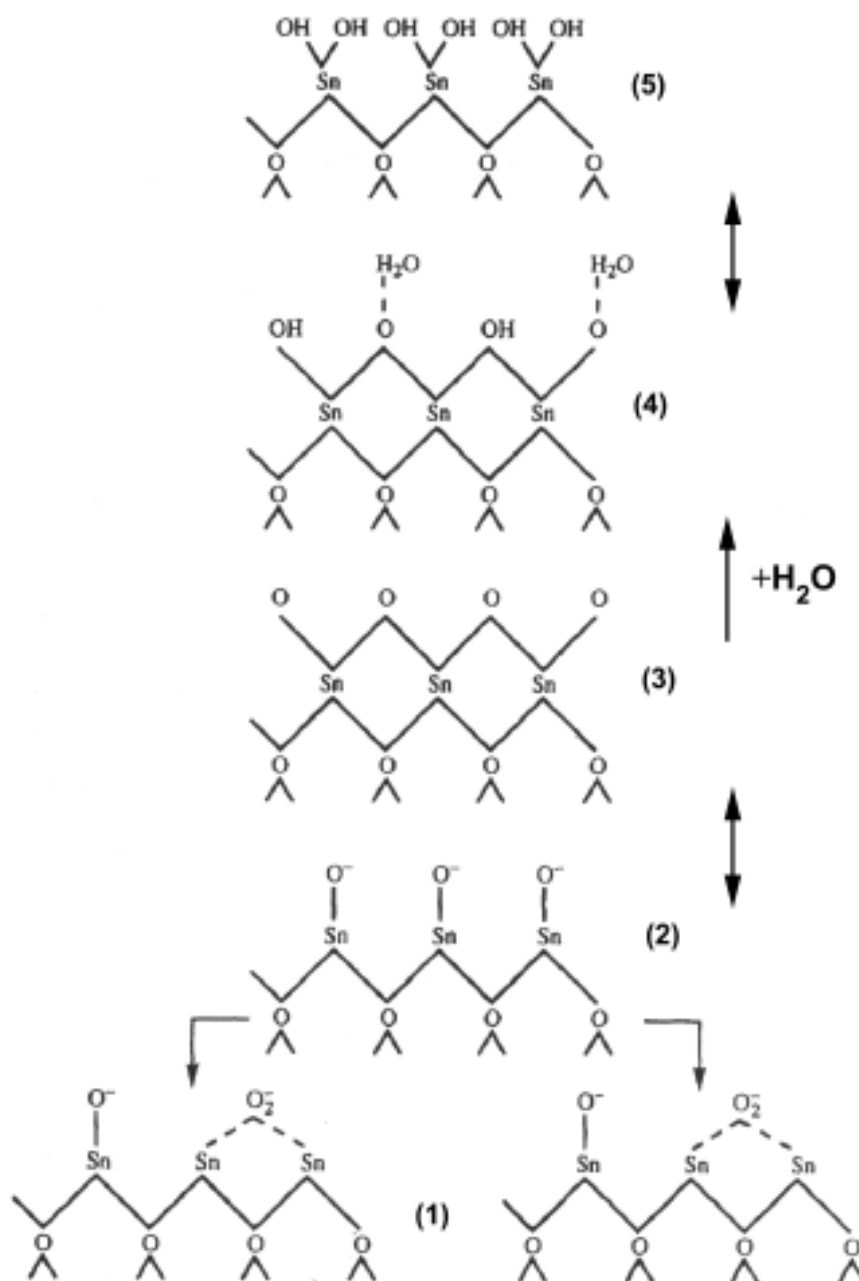
Рисунок 1.10 – Схема зонной структуры диоксида олова при адсорбции

Контроль за концентрацией поверхностных центров $O_{пов}^{2-}$ в процессе синтеза осуществляет парциальное давление кислорода. Также на нее влияет состав газовой фазы.

Адсорбированными молекулами воды оказывается сильное влияние на свойства поверхности и структуру диоксида олова. Взаимодействие газовой фазы и диоксида олова может происходить с участием образующихся поверхностных ОН-групп. На рисунке 1.11 продемонстрировано взаимодействие хемосорбированного кислорода с водой (H_2O) [85].

Адсорбция детектируемого газа способствует изменению величины электропроводности, что в свою очередь связано с тем, что работа выхода электрона меняется. Изменение величины электропроводности дает возможность получения интегральной информации о суммарной плотности акцепторных и донорных центров на поверхности. У полупроводниковых

материалов наблюдаются изменения электрофизических свойств в температурном интервале 100-500°C, что вызвано состоянием атмосферы. У данных изменений обратимый характер.



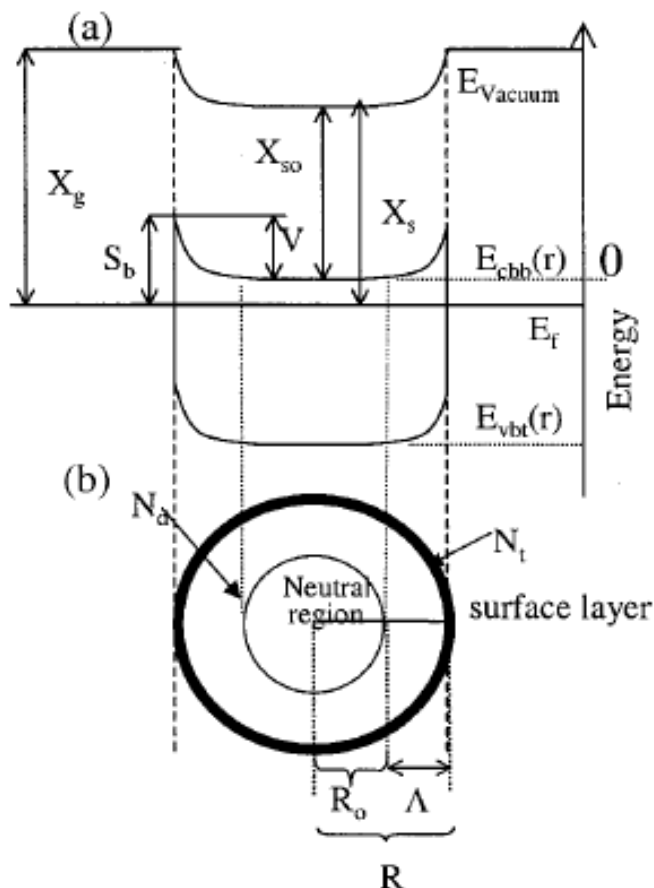
(1 – 3) – структура поверхности SnO₂ в отсутствие H₂O, (4 – 5) – структура поверхности SnO₂ в присутствии H₂O

Рисунок 1.11 – Схема взаимодействия поверхности SnO₂ с молекулами H₂O

О плотности поверхностных состояний возможно сказать, как о функции среднего радиуса частиц, способного определить высоту барьера Шоттки.

Рисунок 1.12 демонстрирует межзеренный потенциал для сферической геометрии с пошаговым приближением [86].

Чувствительность сенсорных элементов SnO_2 максимальна, когда диаметр кристаллитов сравним или меньше чем удвоенная дебаевская длина. Экспериментально показано [87], что максимальная чувствительность на присутствие H_2 и CO в окружающей среде наблюдается при диаметре кристаллитов ~ 6 нм.



V – внутренний потенциал;

X_g – рабочая функция окружающей среды, S_b – высота барьера Шоттки,

$E_{cbb}(r)$ – энергия дна (зона проводимости);

X_s и X_{s0} – рабочая функция и сродство к электрону полупроводника,

$E_{vbt}(r)$ – энергия потолка (валентная зона), E_f – уровень Ферми, N_d – плотность ионизированных доноров, R_0 – радиус нейтральной области, N_t – поверхностная плотность ионизированных акцепторов, Λ – толщина вырожденной области, R – радиус гранулы.

(a) Диаграмма контакта Шоттки (энергетическая) в упрощенном виде;

(b) Представление для последовательного приближения геометрии гранулы

Рисунок 1.12 – Межзеренный потенциал для сферической геометрии с пошаговым приближением

1.5.1. Концентрации газовых смесей.

Для того, чтобы провести измерения чувствительности к различным газам, в нашем случае это этанол, необходимо чтобы у газовой смеси была определенная концентрация. Говоря об определенной концентрации следует подчеркнуть, что есть и предельно допустимая концентрация газовой смеси (сокращенно ПДК). Иначе говоря, ПДК является максимальным количеством вредного вещества, содержащимся в единице массы или объема, не вызывающим болезненные изменения в организме и неблагоприятные наследственные изменения у потомства. Следует отметить, что воздействие вредного вещества оказывается ежедневно в течение неограниченного времени. Во всех государствах ПДК устанавливается законодательно для каждого вредного вещества.

ПДК содержания этанола в атмосфере составляет 1 мг/л – 1 г/м³ – 500 ppm.

Значения концентрации этанола приведены в различных единицах в таблице 2: ppm, ПДК, объемные проценты. Для того, чтобы вычислить объемную концентрацию этанола в смеси необходимо провести следующие расчеты.

Для расчета молекулярного веса этанола применяется: $M_{(\text{Этанол})} = 24+5+16+1 = 46$ г/моль. Чтобы вычислить объем, который занимает 1 миллиграмм газообразного этанола используется следующая формула:

$$V_{\text{этанола}} = V_{\text{моль}} \frac{m}{M} = 22,4 \text{ л} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 46 \text{ г} = 4,87 \cdot 10^{-4} \text{ л}. \quad (1.6)$$

Следует отметить, что 1 ПДК = 1 мг/л. Следовательно, для вычисления объемной концентрации в процентах применимо:

$$C = \frac{V_{\text{эт}} \cdot 100\%}{V_{\text{смеси}}} = 4,87 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot 100\% / 1 \text{ л} = 0.05\%. \quad (1.7)$$

В таблице 1.2 представлен расчет концентрации этанола в различных единицах.

Таблица 1.2 – Расчет концентрации этанола в различных единицах

ppm	25	50	100	250	500	750
ПДК	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5
Объемные проценты	0,0025%	0,005%	0,01%	0,025%	0,05%	0,075%

1.6. Механизм электропроводности в полупроводниках

Поскольку тонкие пленки диоксида олова являются полупроводниковыми материалами, то рассмотрим механизм электропроводности в полупроводниках. Электропроводность полупроводника в общем случае определяется двумя типами носителей заряда – электроны и дырки. Или $\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p)$. Здесь e

является зарядом электрона, n – концентрация электронов, p – концентрация дырок, μ_e – подвижность электронов, μ_p – подвижность дырок.

Зависимость от температуры отмечается только у подвижности носителей зарядов и концентрации. Увеличение подвижности наблюдается при менее интенсивном рассеянии и тогда, когда частицы редко сталкиваются. К механизмам рассеяния в полупроводниках относятся: рассеяние на дефектах кристаллической структуры; на нейтральных атомах примеси и на ионах; рассеяние на колебаниях решетки (иначе говоря, фононах).

Согласно расчетам, через степенную функцию $\mu \sim T^\alpha$ можно выразить температурную зависимость подвижности. Здесь вид рассеяния будет определять α . К примеру, $\alpha = -3/2$, если рассеяние происходит на акустических колебаниях решетки. Температурная зависимость проводимости будет определяться более сильной температурной зависимостью концентрации $\exp(\Delta E/2k_b T)$.

Рисунок 1.13 демонстрирует типичную обратную температурную зависимость логарифма электропроводности. На рисунке 1.13 I – область собственной проводимости, III – область примесной проводимости, II – переходная область.

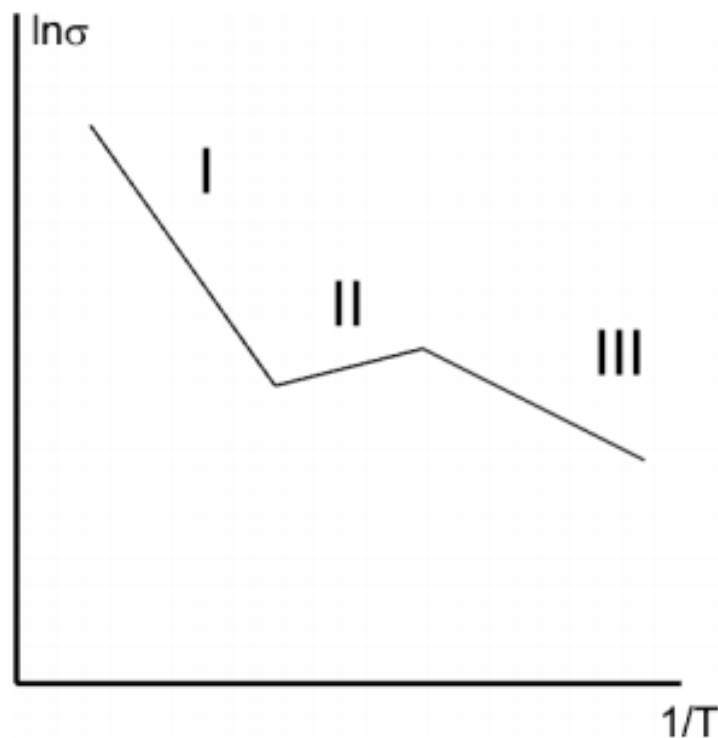


Рисунок 1.13 – График зависимости от обратной температуры логарифма электропроводности

Следующая формула определяет проводимость полупроводника в режиме относительно высоких температур в области собственной проводимости:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_b T}\right), \quad (1.8)$$

здесь ΔE является шириной запрещенной зоны; T - температура k_b - постоянная Больцмана.

Измерение тока через образец, температуры и падения напряжения обычно производятся экспериментально. В связи с чем величину сопротивления образца R удобнее использовать. Данная величина высчитывается по формуле $R=\rho l/S$, в которой ρ является удельным сопротивлением, S – площадь поперечного сечения, l – длина образца. Также необходимо отметить, что $\rho=l/\sigma$. С учетом всего вышеперечисленного из формулы (1.8) можно получить:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (1.9)$$

Если прологарифмировать (1.9), а затем вычислить производную по $\frac{1}{T}$, то ширину запрещенной зоны можно определить по формуле:

$$\Delta E = 2k_b \frac{d \ln R}{d \left[\frac{1}{T}\right]}. \quad (1.10)$$

Формула 1.10 дает возможность графического расчета ширины запрещенной зоны у полупроводников, путем вычисления численного значения производной [88]:

$$\frac{d \ln R}{d \left[\frac{1}{T}\right]} = \frac{\Delta \ln R}{\Delta \left[\frac{1}{T}\right]}. \quad (1.11)$$

В случае относительно низких температур формула 1.10 соответствует энергии донорных уровней в полупроводнике.

1.7. Предпосылки к разработке методики по выделению сигнала из шума при проведении рентгеноструктурного анализа получаемых пленок

В ходе исследования выяснилось, что стандартный анализ кристаллографических плоскостей исследуемых образцов практически невозможен из-за высокого уровня шума и отрицательного влияния фонового сигнала от стеклянной подложки.

Решение проблемы нужно разделить на две части: удаление фона и увеличение отношения сигнал / шум. Удаление фона аморфной подложки - довольно сложная задача, так как уровень фона в некоторых частях спектра в

несколько раз превышает уровень сигнала. Поэтому решение последующих задач зависит от правильного решения этой проблемы.

В [13] предлагается выбрать точки спектра, в которых нет сигнала, чтобы соответствовать им, и вычесть это соответствие в качестве фона. К сожалению, сигналы нанообъектов широки. Это приводит к перекрытию соседних пиков. В этом случае значения спектра в реперных точках содержат, помимо фона, частично сигнал от этих пиков. Кроме того, фон от аморфной подложки нерегулярный. Интенсивность фона в разных частях спектра может отличаться в несколько раз. Это значительно усложняет процесс подгонки фона. Неправильное смещение фона приводит к искажению спектра исследуемого образца.

В [14] предлагается проводить независимые измерения фона и образца. Кроме того, предлагается несколько раз измерить фон и накопить спектр. Добавление N одинаковых спектров увеличивает интенсивность шума в \sqrt{N} раз. Интенсивность сигнала увеличивается в N раз, а значит, отношение сигнал / шум увеличится в \sqrt{N} раз. Это наиболее правильный подход для удаления фона.

Аналогичный метод накопления спектра для увеличения отношения сигнал / шум используется в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Большинство современных спектрометров, работающих в непрерывном режиме, используют метод усреднения по времени для достижения максимальной чувствительности [89]. Подробно рассмотрен теоретический анализ этого метода [90].

Недостатком подхода, основанного на накоплении спектра с использованием N идентичных измерений, является значительное время обработки: чем больше раз записывается спектр, тем выше отношение сигнал / шум. Для увеличения отношения сигнал / шум в 10 раз требуется 100 измерений.

В нашем подходе сигнал накапливается по спектру на основе одного измерения. Для увеличения отношения сигнал / шум в 10 раз необходимо накопить спектр для 100 каналов. Таким образом, предложенный метод обеспечивает такое же увеличение отношения сигнал / шум, что и метод временного усреднения, но на время в 100 раз меньше. Чтобы проверить возможное искажение сигнала из-за накопления по спектру представлен анализ смоделированных спектров. Данный метод применяется для исследования кристаллической структуры тонких пленок диоксида олова, нанесенных на стеклянную подложку, в зависимости от температуры отжига.

1.8. Метод приготовления раствора

Для приготовления пленкообразующих систем были использованы: кристаллогидрат тетраоксида олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) квалификации «чистый», спирт ректификат, соответствующий ГОСТ 5962-13. Кислотность пленкообразующих систем регулировалась добавлением водного раствора аммиака, квалификации «особо чистый».

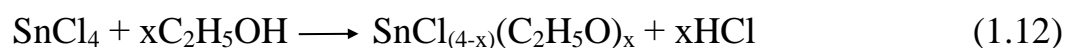
Кристаллогидрат тетраоксида олова измельчался до порошкообразного состояния (рисунки 1.15).



Рисунок 1.15 – а) кристаллогидрат тетрахлорида олова; б) порошок кристаллогидрата тетрахлорида олова.

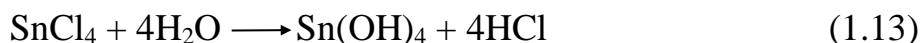
Навеска массой 3,9072 г. помещалась в колбу объемом 100мл и растворялась в 50 мл этанола. Концентрированный водный раствор аммиака (0,2 мл; 0,4 мл; 0,8 мл; 1,2 мл; 1,6 мл; 2,0 мл; 2,4 мл) разбавлялся этанолом до 25 мл и по каплям, при постоянном помешивании, вводился в исходный раствор. Полученную смесь доводили до 100 мл добавлением этанола.

При этом в системе $\text{SnCl}_4/\text{этанол}$ происходит следующая реакция с этанолом:



Стабильность алкоксисоединений общей формулы $\text{SnCl}_{(4-x)}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x$, уменьшается по мере уменьшения числа атомов хлора в молекуле. Поэтому в растворах они могут находиться лишь в определенных соотношениях [91].

Так же в системе $\text{SnCl}_4/\text{этанол}$ происходит реакция с водой:



Взаимодействие с водой приводит к появлению реакционноспособных OH^- групп и последующим процессам поликонденсации и фазообразования – образованию золя. Выделяющаяся в ходе реакций (1.12, 1.13) соляная кислота (HCl) подавляет гидролиз и смещает равновесие системы (1.13) влево. В условиях недостатка воды полный гидролиз и образование гидроксида олова маловероятны. Полный гидролиз тетрахлорида олова происходит на поверхности подложки под воздействием влаги из воздуха. На рисунке 1.16 изображены полученные пленкообразующие растворы.

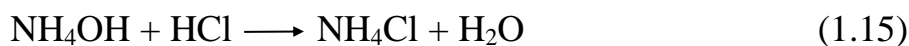


Рисунок 1.16 – Пленкообразующие растворы

Повышение уровня pH проводилось путем добавления водного раствора аммиака, который имеет слабощелочную реакцию из-за протекания следующего процесса:

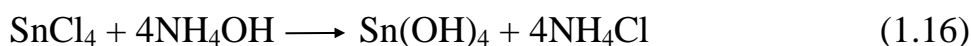


Нейтрализация HCl, добавлением водного раствора аммиака происходит по реакции:



При этом катализируется гидролиз тетрахлорида олова и образование гидроксида олова.

Суммарная реакция имеет следующий вид:



Для установления динамического равновесия между молекулами вещества и образования устойчивых химических связей, пленкообразующие системы выдерживались в течение суток в темном месте при 20⁰С. Данные условия необходимы для формирования высокодисперсной коллоидной системы (золя).

Создание пленкообразующих систем с SnO₂ в виде дисперсной фазы.

В пленкообразующую систему SnCl₄/этанол с избытком добавлялся концентрированный раствор аммиака, для полного осаждения Sn(OH)₄. Удаление растворителя и разложение Sn(OH)₄ на SnO₂ и воду проводили при 100⁰С. Во избежание спекания порошка систему перемешивали. Процедура длилась 11 часов. По окончанию сушки был получен порошок белого цвета. Порошок оксида олова заливали этанолом из расчета получения раствора с концентрацией оксида олова 0,13 моль/л. Содержимое сосуда перемешивали со

скоростью 100 об/мин без нагревания до полного перехода осадка в раствор. Процедура длилась 4 часа.

Для получения пленок, легированных фтором, в пленкообразующую систему добавлялся фторирующий агент - фторид аммония (NH_4F). Соотношение ионов олова к ионам фтора задавалось как 10/4.

1.9 Измерение свойств раствора

1.9.1 Водородный показатель pH

Под величиной pH раствора подразумевают водородный показатель (potentio Hydrogenii). Данное понятие было введено датским физико-химиком Сёренсеном (Зёренсеном) П.Л. по концентрации ионов водорода в 1909 году: $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$. То есть величина, противоположная по знаку и равная по модулю десятичному логарифму активности водородных ионов, выраженной в молях на литр [92].

Для водных растворов водородный показатель $\text{pH} < 7$ соответствует кислотному раствору, а $\text{pH} > 7$ — основному. pH систем измерялась на pH метре «pH - 150M» (рисунок 1.17).



Рисунок 1.17 – pH метр «pH - 150M».

В данной работе, в основном, использовались растворы с pH ниже 2,0, так как при данном pH происходит образование оловянной кислоты ($\text{Sn}(\text{OH})_4$). Как будет указано ниже, в обсуждениях результатов, при pH выше 2.0 адгезия пленок к подложке уменьшается.

1.9.2 Поверхностное натяжение

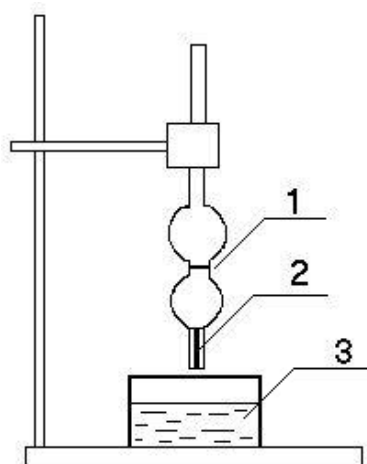
В данной работе поверхностное натяжение синтезированных растворов определялось с помощью сталагмометрического метода. Этот метод также называется методом взвешивания капель. Суть сталагмометрического метода

состоит в следующем. Интенсивность сил поверхностного натяжения σ определяет массу капли жидкости, которая вытекает из капилляра. То есть если σ будет большим, тогда появится возможность удержания большой по размерам капли силами поверхностного натяжения. Возьмём две жидкости с равными объемами и плотностями ρ_0 и ρ , а также с поверхностными натяжениями σ_0 и σ соответственно. Для них будет справедливым соотношение:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n} \quad 1.17$$

Для начала необходимо измерить число капель жидкости n_0 . Для этой жидкости величины поверхностного натяжения σ_0 и плотности ρ_0 известны. Далее осуществляется измерение числа капель исследуемой жидкости n . Исследуемая жидкость вытекает из того же объема, а затем производится расчет искомого поверхностного натяжения σ по формуле (1.17).

На рисунке 1.18 изображена установка для проведения необходимых измерений сталагмометрическим методом.



1- верхняя метка, 2- нижняя метка, 3 –бюкс с жидкостью

Рисунок 1.18 – Сталагмометрический метод измерения σ

Чтобы осуществить измерения необходимо, чтобы сталагмометр в штативе был надежно закреплен, а измерительный капилляр был направлен строго вертикально. Из бюкса всасывание исследуемой жидкости осуществляется при помощи груши. В сталагмометре ее поднимают выше верхней метки. Далее груша снимается. Отчет капель начинается после достижения метки 1 мениском, а заканчивается, когда жидкость пройдет нижнюю метку 2. Сбор вытекающей жидкости производится в бюксе 3. Измерение числа капель осуществляется 3-5 раз. Далее высчитывается среднее арифметическое значение \bar{n} . И по формуле (1.17) рассчитывают величину поверхностного натяжения σ .

1.9.3 Угол смачивания

Измерение краевого угла смачивания пленкообразующих растворов с поверхностью подложек исследовали методом растекающейся капли, представленном на рисунке 1.19.

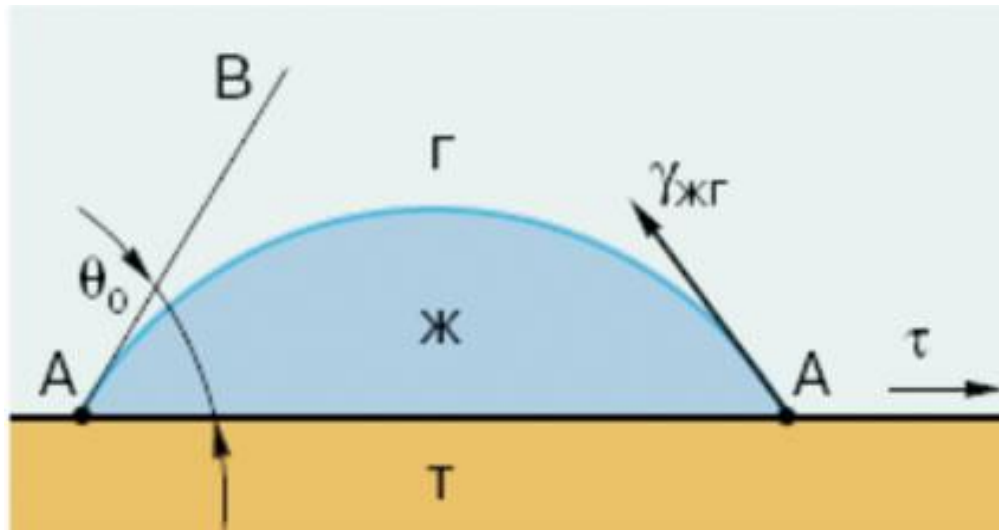


Рисунок 1.19 – Схема метода растекающейся капли: где θ_0 – краевой угол смачивания, ж – капля жидкости, т – твердая поверхность, г – газ (третья фаза)

Существует понятие лиофильности (лиофобности) поверхности подложек, о котором говорилось выше. За его характеристику принимается величина краевого угла смачивания θ или $\cos\theta$. Краевой угол смачивания является углом между поверхностью твердого тела АА (поверхность смачиваемая) и касательной АВ, которая проведена к поверхности смачивающей жидкости. Отсчет данного угла всегда идет в сторону жидкой фазы от касательной. Касательная проводится через точку, в которой соприкасаются три фазы: газ (воздух), жидкость (пленкообразующий раствор) и твердая фаза (подложка).

Значение $\cos\theta$ можно рассчитать по формуле:

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad 1.18$$

где h - высота капли, d - диаметр ее основания.

Различаются такие случаи:

- а) $\theta < 90^\circ$, при котором происходит смачивание поверхности жидкостью;
- б) $\theta > 90^\circ$, при котором не происходит смачивания поверхности жидкостью;
- в) $\theta \rightarrow 0$, нельзя установить краевой угол, происходит растекание жидкости по поверхности.

Смачиваемость поверхности сильно зависит от чистоты подложки. Чем лучше жидкость растекается по поверхности, тем однороднее получаются слои.

1.10 Подготовка подложки

Очистка поверхности подложек – один из наиболее важных технологических процессов. От чистоты поверхности подложки зависит однородность покрытия, его прочность и качество.

Микроскопные слайды с размерами 76 мм x 26 мм x 1мм производства Германии применялись как подложки для осаждения пленок. При использовании слайдов из заводских упаковок, то есть заранее очищенных, их подготовка к нанесению пленок, заключается в удалении с поверхности разделительного слоя, который позволяет стеклам не слипаться друг с другом.

В этом случае очистка проводилась следующим образом:

- 1) Промывание поверхности микроскопного слайда с применением кальцинированной соды под проточной водой;
- 2) промывание поверхности слайда дистиллированной водой;
- 3) погружение в раствор этилового спирта;
- 4) сушка микроскопного слайда на воздухе.

В случае использования стекол из упаковки с пергаментной бумагой в качестве разделительного слоя, первые две стадии очистки, описанной выше, не используются.

Если стекла лежали без упаковки или используются вторично, то наиболее эффективной очисткой является следующая последовательность технологических операций:

- обезжиривание в горячем перекисно-аммиачном растворе (на 1л дистиллированной воды добавляем 320 мл перекиси водорода (H_2O_2) и 5 мл концентрированного водного раствора аммиака (NH_4OH)). Данный раствор относится к хорошим окислителям, не образующим вредные соединения;
- промывание слайдов под проточной дистиллированной водой;
- обработка в кислоте, чтобы растворить некоторые неорганические вещества, а также дополнительно окислить возможные остатки жировых загрязнений. Для данной цели применяется концентрированная серная кислота (H_2SO_4);
- протирание с помощью специальных кистей поверхности стекла под проточной деионизованной водой. После проведения данной процедуры значительно улучшается качество отмывки, поскольку происходит механическое удаление остатков реакций предыдущих процессов.

1.11. Нанесение пленки

В данной работе был использован метод нанесения пленок – центрифугирование.

Метод центрифугирования: В работе использовалась центрифуга для нанесения покрытий WS-650MZ-8NPPB, внешний вид которой представлен на рисунке 1.20 а.

Пленкообразующие системы распределяли по поверхности предварительно очищенного предметного стекла. Подложка, закрепленная в центрифуге изображена на рисунке 1.20 б.

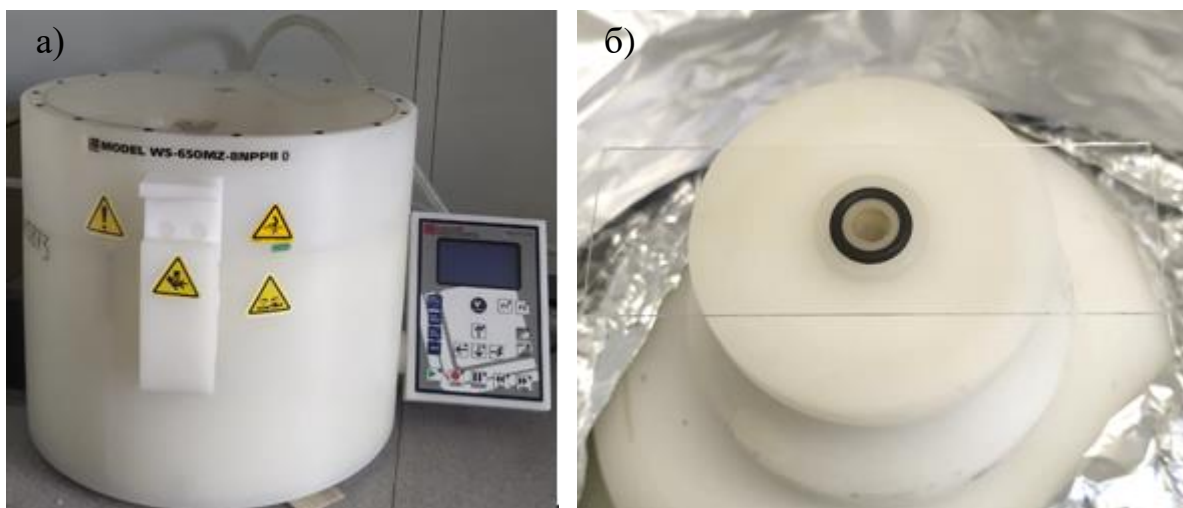
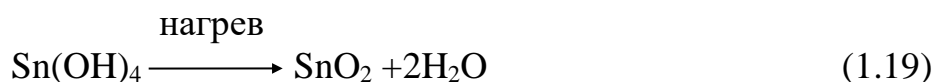


Рисунок 1.20 – а) центрифуга; б) подложка, закрепленная в центрифуге.

Подложку, с пленкообразующей системой, вращали со скоростью 3000 об/мин в течение 3–5 секунд с целью равномерного распределения пленкообразующей системы по поверхности подложки. Образец нагревали инфракрасным излучением до 80 °С в течение 1-2 мин. Сушка образцов необходима для образования гидроксида олова (реакция 2, 5). После чего отжигали в течение 15 мин в муфельной печи при температуре 400 °С. Отжиг приводит к разложению гидроксида олова на SnO₂ и воду [93, 94]:



После охлаждения образца для получения пленок необходимой толщины процесс повторяли.

Всего было нанесено 15 слоев.

1.12. Определение толщины пленок методом микровзвешивания

Метод микровзвешивания основан на определении изменения веса образца до нанесения пленки и после. Расчет толщины пленок производился по формуле:

$$d = (m_2 - m_1) / (\rho * S) \quad (1.20)$$

где d – толщина пленки, m_2 – масса образца, m_1 – масса стеклянной подложки, ρ – плотность пленки, S – площадь стеклянной подложки.

Для расчетов в качестве плотности пленки SnO₂ использовалась плотность минерала касситерита (7 г/см³). Полученные таким образом значения толщины пленки несут оценочный характер, так как синтезируемые пленки имеют меньшую плотность.

1.13. Методы исследования полученных образцов

1.13.1 Метод рентгеновской дифракции

Основу рентгеноструктурного анализа составляет взаимодействие рентгеновского излучения с исследуемым веществом. При этом происходит дифракция излучения на кристаллической решетке (рис. 1.21.).

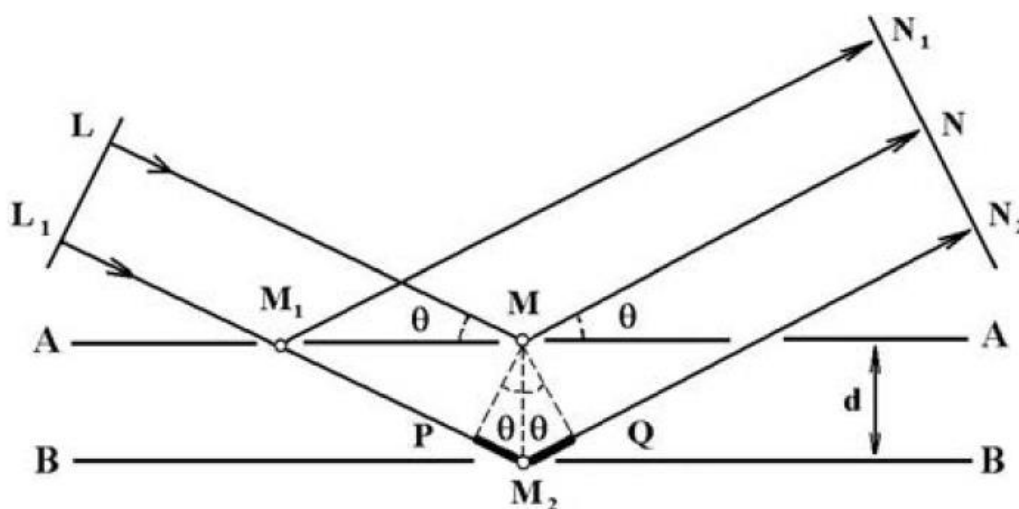


Рисунок 1.21 – Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла

Условие усиления волн, отраженных от ряда смежных плоскостей кристалла, состоит в том, чтобы разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, была равна целому числу длин волн. Оно выражается следующей формулой:

$$2d\sin\theta = \lambda n, \quad (1.21)$$

где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол дифракции Брэгга, d – межплоскостное расстояние. Это условие носит название формулы Вульфа–Брэгга. Величина n , равная числу длин волн, укладывающихся в разности хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, называется порядком отражения. Уравнение Вульфа–Брэгга связывает параметры d и θ непосредственно для одной линии, которая характеризует определенную систему плоскостей [95].

По формуле (1.21) можно найти для исследуемого кристалла значение d систем плоскостей. Отражения происходят от данных плоскостей. Каждое кристаллическое вещество характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний d_{hkl} . В данном случае hkl обозначаются индексы Миллера. Идентификацию исследуемого материала можно осуществить путем сравнения с табличными данными [96] полученного набора d_{hkl} . Кроме того, таким образом получают выводы о его структуре.

Из рентгенограмм можно рассчитать средний размер кристаллитов (D), который определяется из уширения рентгеновских линий по формуле Шеррера [97]:

$$D = (k\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (1.22)$$

где k - постоянная Шеррера, обычно принимаемая за 0,9, но его значение сильно зависит от формы кристаллитов [98], λ - длина волны рентгеновского излучения, θ - угол дифракции Брэгга, и β - расширение дифракционной линии, измеренное на половине ее максимальной интенсивности (рад).

Спектры рентгеновской дифракции снимались на дифрактометре ДРОН-6. Длина волны в рентгеновском аппарате является постоянной (для ДРОН-6 - $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), угол 2θ детектируется.

1.13.2. Спектральные методы анализа

Спектральные методы анализа основаны на регистрации изменения интенсивности света, прошедшего через образец, за счет поглощения или испускания энергии электромагнитного излучения [99].

Спектры пропускания показывают прозрачность образцов, то есть какая часть падающего света проходит сквозь образец. Это важный параметр для прозрачных проводящих покрытий. Чтобы определить ширину запрещенной зоны (ΔE) полупроводниковых покрытий используют спектры поглощения [100]. Если рассматривать тонкую пластину, то для нее справедливо:

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot d), \quad (1.23)$$

где α – коэффициент поглощения света, I_0 – интенсивность падающего излучения, d – ширина пластины.

Данную формулу (1.23) также имеет следующий вид:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (1.24)$$

В полупроводниках наблюдается собственное, иначе говоря фундаментальное, поглощение света. Его обуславливают переходы в зону проводимости электронов из валентной зоны, что происходит из-за поглощения ими фотонов. Следует отметить, что ширина запрещенной зоны меньше энергии фотонов. Это собственное поглощение определяется зонной структурой и для вещества является характеристическим.

Для энергии кванта света справедливо следующее равенство, которое связывает ее с длиной волны:

$$E_I = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (1.25)$$

здесь c – скорость света (299792458 м/с), h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с).

На рисунке 1.22. спектр поглощения представлен непрерывной кривой, которая спадает более или менее круто в области с большими длинами волн. Экстраполируя линейный участок на ось абсцисс находим $\lambda_{гр}$.

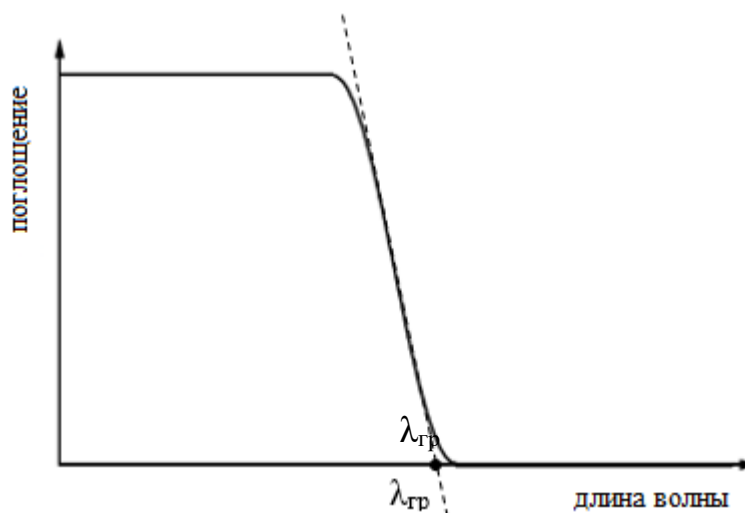


Рисунок 1.22 – Спектр собственного поглощения полупроводника

Ширина запрещенной зоны высчитывается как:

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda_{гр}}. \quad (1.26)$$

Величину запрещенной зоны ΔE принято выражать в эВ. (1Дж = $6,24 \cdot 10^{18}$ эВ).

Для измерения спектров пропускания были использованы двулучевые спектрофотометры СФ 256 БИК (ближняя инфракрасная зона - диапазон длин волн 1000-2500 нм) и СФ 256 УВИ (диапазон длин волн 190-1200 нм, измерение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной зоне). На спектрофотометре UNICO измерялись спектры поглощения.

1.13.3. Исследование поверхности получаемых пленок

Структуру поверхности полученных пленок SnO_2 изучали с помощью аналитического сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6490LA, JEOL и оптического микроскопа МПЭ-11. Для вывода данных с оптического микроскопа на персональный компьютер использовалась телевизионная камера для микроскопа VEC-535.

Главная функция микроскопов — получение увеличенного изображения исследуемого образца.

Сканирующий электронный микроскоп позволяет в диапазоне 10-300000 крат и выборе режима топографического контраста формировать микрофотографии. Данный микроскоп имеет большую глубину фокуса (при разрешении 10 нм она составляет 1 мкм) и большую разрешающую способность (до 10 нм, если использовать специальные катоды из гексаборида лантана, то до 5 нм) [101]. Что дает возможность изучать размеры, форму и структуру гетерогенных органических и неорганических материалов в нанометровом и микрометровом масштабе.

Рисунок 1.23 демонстрирует микрофотографию полимерной мембраны, на которую предварительно нанесли тонкий слой углерода [102].

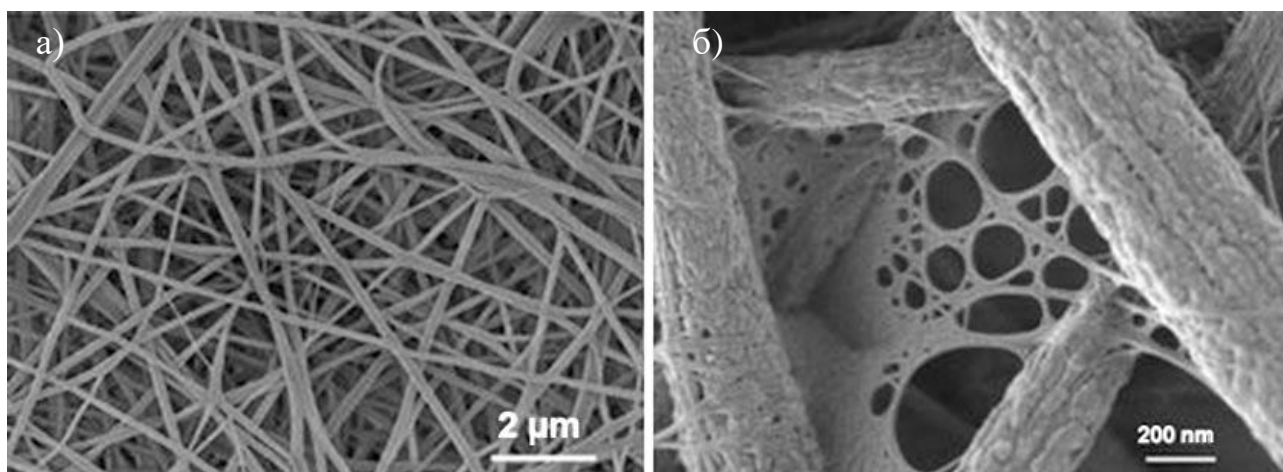


Рисунок 1.23 – Полимерная мембрана, на которую предварительно нанесли тонкий слой углерода

На сканирующем электронном микроскопе можно проводить энергодисперсионный анализ [103].

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия относится к аналитическим методам анализа твердого вещества по элементам. В ее основе лежит анализ энергии эмиссии рентгеновского спектра твердого вещества. Возбуждение атомов анализируемого образца осуществляется при помощи пучка электронов. Далее происходит испускание рентгеновского излучения у атомов. Каждый химический элемент имеет свое характерное излучение. При исследовании энергетического спектра такого излучения, можно получить информацию по количественному и качественному составу образца.

С помощью растрового электронного микроскопа Jeol JCM-5700, оснащенного спектрометром JED-2300 получены данные по спектрограмме поверхности латуни, а именно ее локальной области, с применением метода энергодисперсионного анализа. Данная спектрограмма представлена на рисунке 1.24.

Обозначение фона, соответствующего тормозному рентгеновскому излучению, а также энергетических линий L и K-серий характеристического

излучения, которые содержатся в анализируемой области атомов цинка и меди, указано стрелками [102].

Проведение энергодисперсионного анализа для диэлектрических и полупроводниковых образцов затруднено из-за перегрева катода.

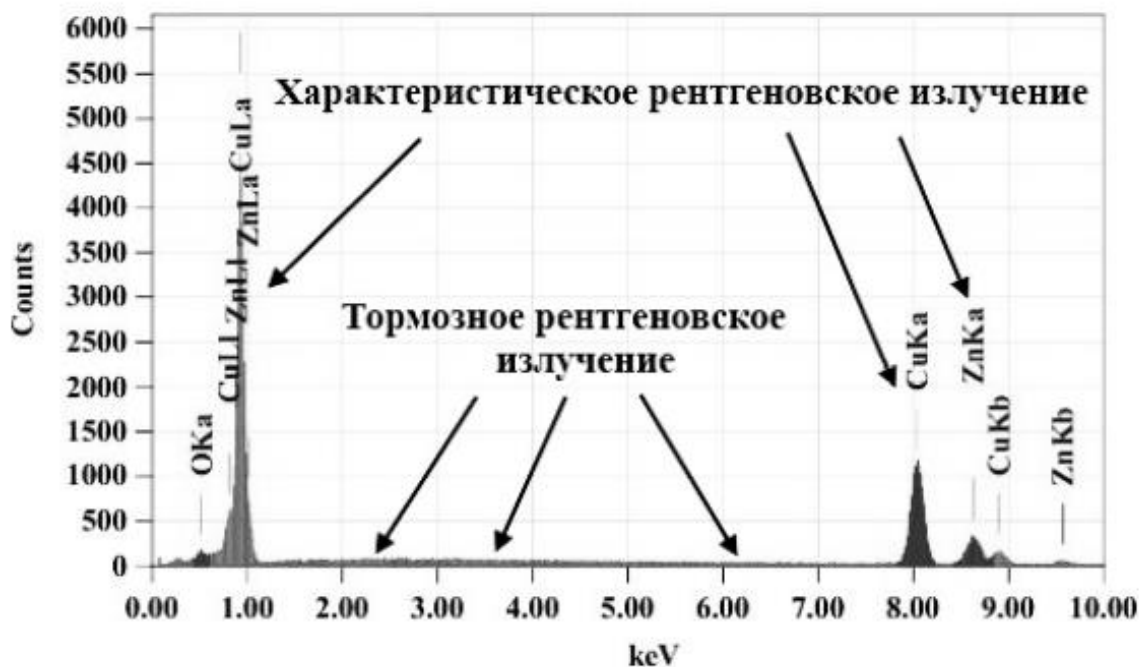


Рисунок 1.24 – Спектрограмма локальной области поверхности латуни

1.13.4. Методика исследования электропроводности и чувствительности к парам этанола получаемых пленок.

Измерение электропроводности и чувствительности к газам.

Электропроводность и чувствительность к парам этанола изучалась на экспериментальной установке.

Образец через изоляционный материал (сланца), пленкой вверх, устанавливался на нагревательный столик. Прижимные контакты фиксировались на пленке. Сопротивление пленок, через прижимные контакты, измерялось мультиметром UT70В и выводились на ноутбук в режиме онлайн. Температура пленки, через термопару, отслеживалась вторым мультиметром. С помощью аппаратного обеспечения производился нагрев столика рабочей камеры и поддержание заданной температуры образца. Установка дает возможность поддержания температур от комнатной до 450°C с точностью не ниже $\pm 2^\circ\text{C}$. Рабочая камера установки представлена на рисунке 1.25.

Исследования проводились в несколько этапов.

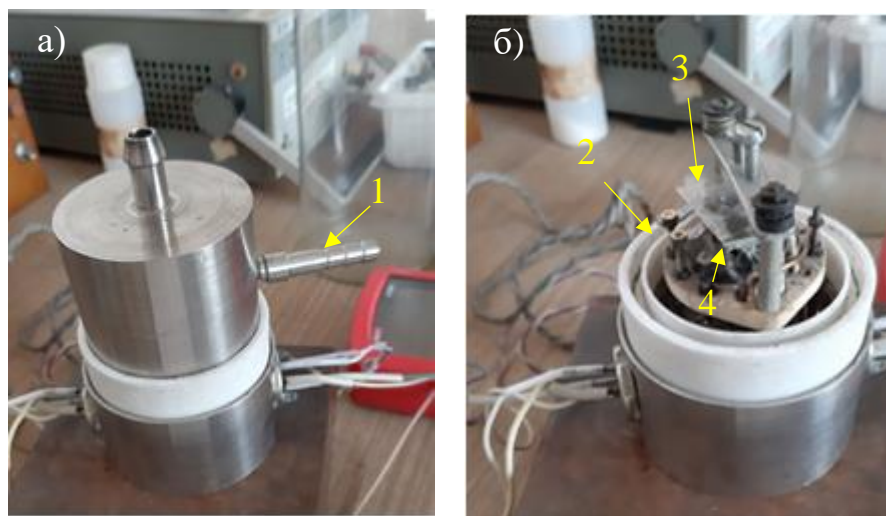
1. Изменялось изменение проводимости пленок при нагревании образца.
2. Определялась оптимальная температура, при которой достигается максимальная чувствительность исследуемой пленки к газу. Для этого замеряли изменение сопротивления пленки при напуске паров этанола, меняя температуру

пленки и подавая в камеру постоянную концентрацию воздушно-спиртовой смеси.

Чувствительность пленок определяли, как соотношение [104]:

$$\gamma = \frac{R_0}{R_g}, \quad (1.27)$$

где R_0 - сопротивление газочувствительного слоя в чистом воздухе; R_g - сопротивление газочувствительного слоя в присутствии паров этанола определенной концентрации.



1-отверстие для ввода воздушно-спиртовой смеси; 2- прижимные контакты; 3- образец; 4-нагревательный столик

Рисунок 1.25 – Рабочая камера установки для исследования чувствительности к газам и электрических параметров тонких пленок

3. При найденной оптимальной температуре регистрировали изменение сопротивления пленки при воздействии различных концентраций газа, рисунок 1.26.

По экспериментальным данным (рисунок 1.26) определяли: R_0 , R_g , время отклика пленок и время восстановления исходного сопротивления.

Время отклика - времени, с напуска воздушно-спиртовой смеси до достижения минимального значения сопротивления пленки.

Время восстановления – время, с минимального значения сопротивления до достижения исходного сопротивления пленки.

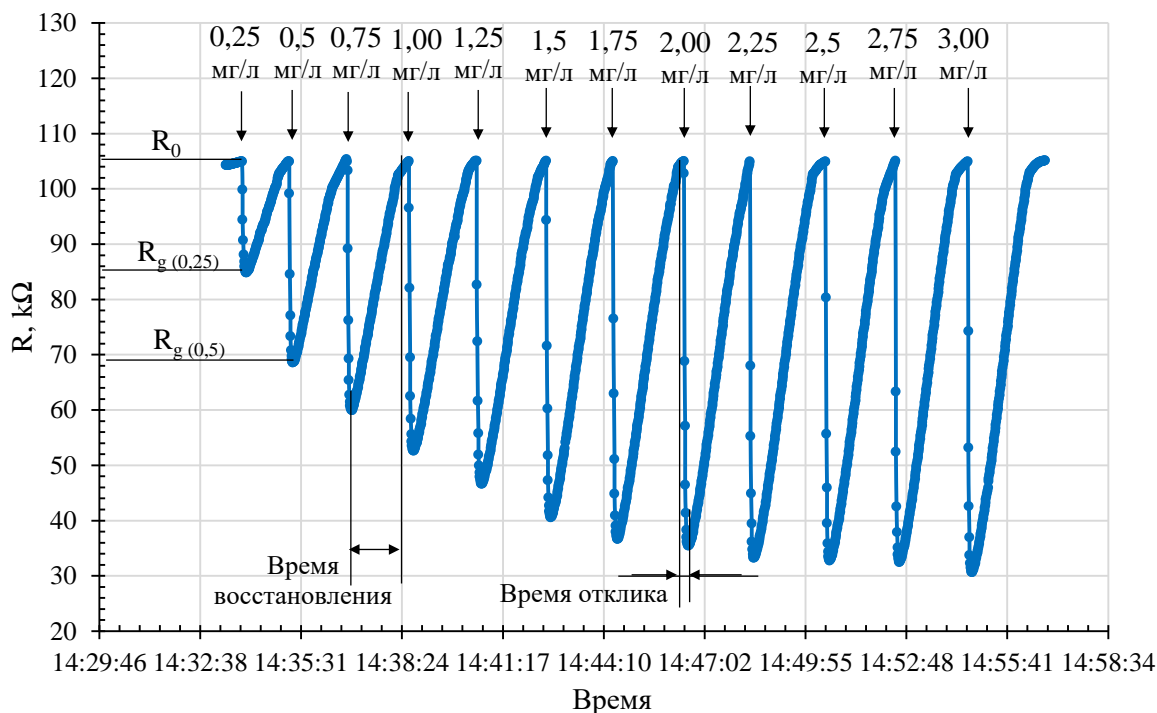


Рисунок 1.26 – Изменение сопротивление пленок SnO₂ без добавок при напуске паров этанола

Приготовление газовых смесей.

Объем реакционной колбы составляет 1250 мл. Масса спирта, вливаемого в реакционную колбу для получения смеси концентрацией в 100 ПДК, составит:

$$m = m_{\text{этанола}} \cdot V_{\text{колбы}} = 0,1\text{мг} \cdot 1250\text{мл} = 125\text{мг} = 0,125\text{г} .$$

Для этанола плотность составляет 0,789 г/см³, следовательно, объем спирта будет равен:

$$V_{\text{спирта}} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,125\text{г}}{0,789\text{г/см}^3} = 0,158\text{см}^3 .$$

Введение 0,158 см³ этилового спирта в реакционную колбу осуществляется специальным шприцом. Воздушно-спиртовая смесь готова к использованию, как только этанол испарится. Рабочая камера установки имеет объем, равный 100 см³. Чтобы создать в нем концентрацию газовой смеси 1ПДК (1 мг на 1000 см³), нужно ввести 1 мл воздушно-спиртовой смеси из реакционной колбы. Для создания смеси с концентрацией 2ПДК – 2 мл, и так далее.

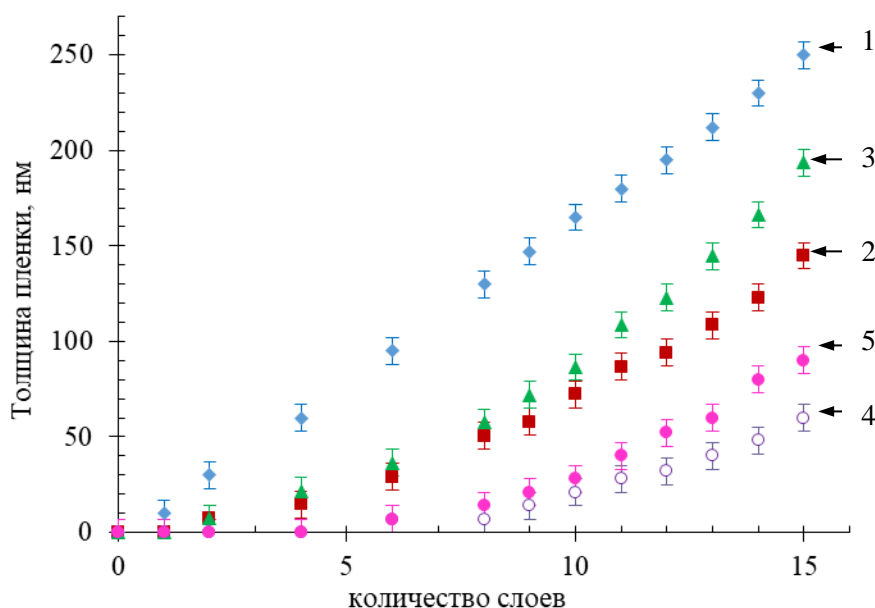
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

2.1 Исследование свойств пленок

2.1.1 Формирование пленок

Контроль кислотности пленкообразующих систем показал, что система $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ имеет $\text{pH}=0,18$, а добавление NH_4F значительно меняет этот показатель до $\text{pH} = 1,80$. Образованная система $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ имеет кислотность близкую к кислотности образования $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ($\text{pH}=2,0$), что может привести к изменению структуры пленок. Для верной интерпретации последующих измерений и выявления влияний ионов фтора на свойства получаемых пленок была изготовлена система $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ с $\text{pH}=1,80$ (см. методики). Кислотность пленкообразующих систем, содержащих SnO_2 в виде дисперсной фазы, составила $\text{pH}=3,62$, а с добавлением NH_4F $\text{pH}= 3,58$. Поверхностное натяжение всех коллоидных систем составило $21,55 \cdot 10^3 \pm 0,05 \cdot 10^3$ Н/м. Краевой угол смачивания стеклянной подложки всеми системами близок к нулю. То есть смачиваемость поверхности достаточна для получения однородных слоев методом центрифугирования.

При нанесении пленки на подложку после каждого слоя производился замер изменения массы образца. По полученным данным было рассчитано изменение толщины пленок. Результаты приведены на рисунке 2.1:



из пленкообразующей системы: 1 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, 2 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$,
3 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, 4 – SnO_2 в виде дисперсной фазы,
5 - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

Рисунок 2.1 – Толщина пленки в зависимости от количества нанесенных слоев

Из рисунка 2.1 видно, что толщина пленки, оцененная методом микровзвешивания, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$

имеет линейную зависимость от количества нанесенных слоев. Аппроксимирующие функции, описывающие изменение толщины пленки от количества нанесенных слоев, и величина достоверности аппроксимации приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Функции, описывающие изменение толщины пленки от количества слоев.

Состав пленкообразующей системы	Аппроксимирующая функция	Величина достоверности аппроксимации (R^2)
SnCl ₄ /EtOH	$y = 16,755x - 4,2498$	0,9994
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ F	$y = 0,7716x^2 + 1,0978x + 0,7338$	0,9989
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ OH	$y = 0,476x^2 + 2,4008x - 1,1223$	0,9978
SnO ₂ в виде дисперсной фазы	$y = 0,6135x^2 - 3,3234x + 2,3959$	0,9958
SnO ₂ в виде дисперсной фазы с NH ₄ F	$y = 0,3788x^2 - 1,8943x + 1,3543$	0,9926

Из таблицы 2.1 видно, что изменение толщины пленки от количества нанесенных слоев в случае пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH действительно с высокой достоверностью описывается линейной функцией. Толщина пленок в зависимости от количества слоев в случае остальных пленкообразующих систем имеет квадратичную зависимость. Следовательно, можно сделать вывод, что каждый последующий слой вносит больший вклад в изменение массы, чем предыдущий. Такое возможно в случае формирования «неровных» слоев, когда каждый последующий слой заполняет дефекты предыдущего и формирует собственные. Схематически это изображено на рисунке 2.2.

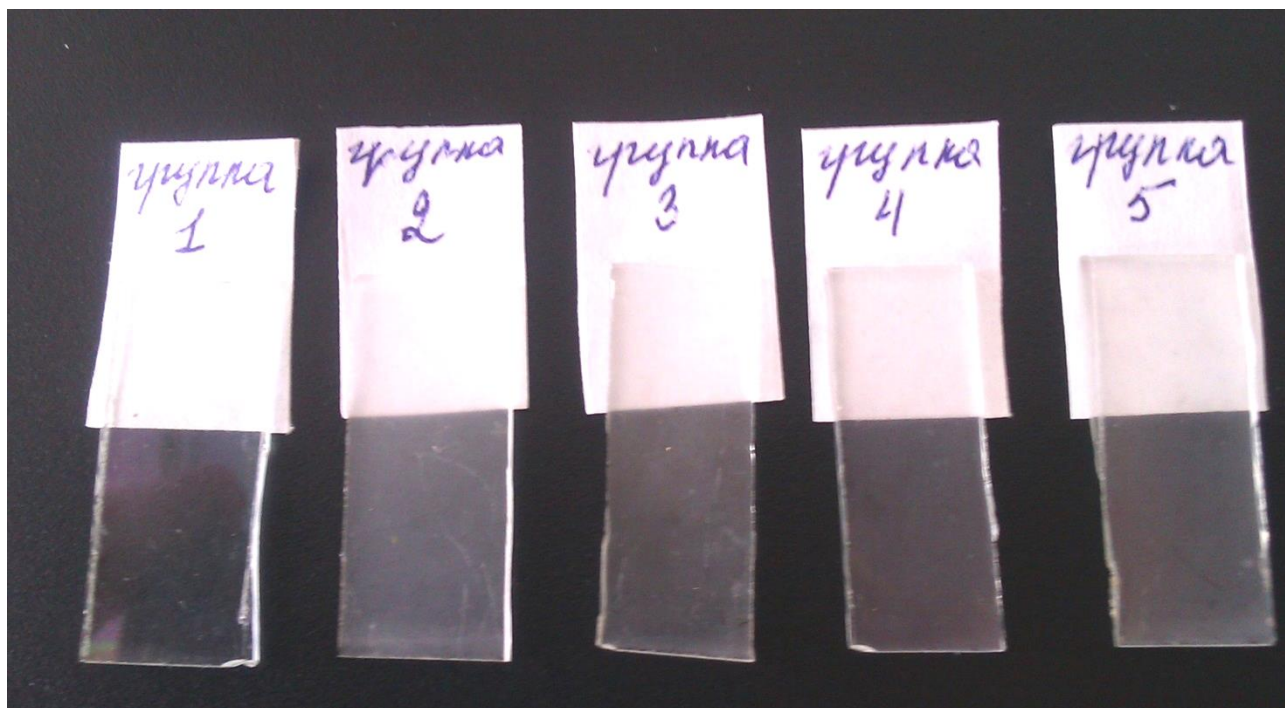


Рисунок 2.2 – Схема формирования слоев

После нанесения 15 слоев (рисунок 2.1) толщина пленок, полученных из пленкообразующих систем составила: SnCl₄/EtOH – 250 ± 7 нм; SnCl₄/EtOH/NH₄F – 152 ± 7 нм; SnCl₄/EtOH/NH₄OH – 193 ± 7 нм; SnO₂ в виде дисперсной фазы – 60 ± 7 нм; SnO₂ в виде дисперсной фазы с NH₄F – 90 ± 7 нм.

Пленки, полученные из лиофильной пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH, обладают большей толщиной, что говорит о лучшем сцеплении пленки с подложкой и слоев друг с другом. Наименьшей толщиной обладают пленки, полученные из лиофобных пленкообразующих систем, содержащих SnO₂ в виде дисперсной фазы. Это указывает на меньшую степень адгезии

пленки к стеклянной подложке и слоев друг с другом. Внешний вид образцов представлен на рисунке 2.3.



Состав пленкообразующих систем: 1 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, 2 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$,
3 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, 4 – SnO_2 в виде дисперсной фазы,
5 - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

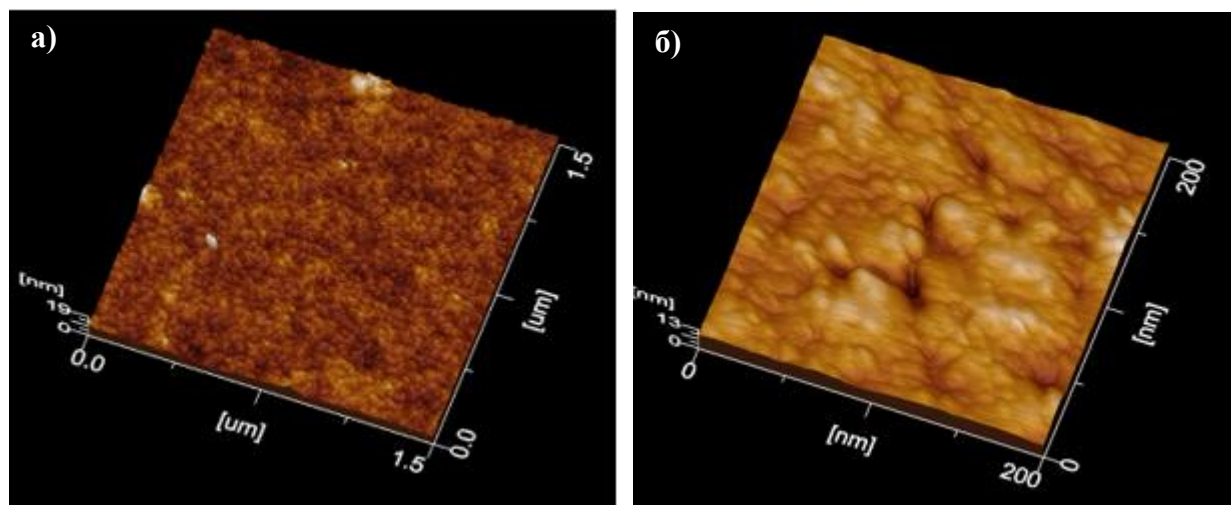
Рисунок 2.3 – Фотография образцов пленок оксида олова на стеклянной подложке

Из рисунка 2.3 видно, что пленки прозрачны (зависимость коэффициента пропускания от длины волны будет рассмотрена в подразделе 2.1.3). Все образцы, кроме полученного из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, имеют матовую поверхность (рисунок 2.3). Что косвенно подтверждает предположение о формировании «неровных» слоев, поскольку происходит рассеяние электромагнитных лучей видимого спектра от неровностей поверхности. В отличие от образца, полученного из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, где наблюдается «зеркальное» отражение. Рассмотрим подробнее структуру полученных пленок.

2.1.2 Структура пленок

На рисунке 2.4 приведена поверхность пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$. Действительно, перепады между самым глубоким и самым высоким участком поверхности не более 19 нм. А размеры отдельных частиц не более 10 нм. Электромагнитное излучение имеет длину волны в несколько сотен нанометров и такие препятствия им не воспринимаются. Поэтому происходит отражение как от ровной поверхности с

соблюдением закона «угол падения равен углу отражения». На рисунке 2.5 приведены изображения разных участков поверхности пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$.



Участок поверхности размером: а) 1,5 x 1,5 мкм; б) 200 x 200 нм.

Рисунок 2.4 – поверхность пленок, полученных из системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$

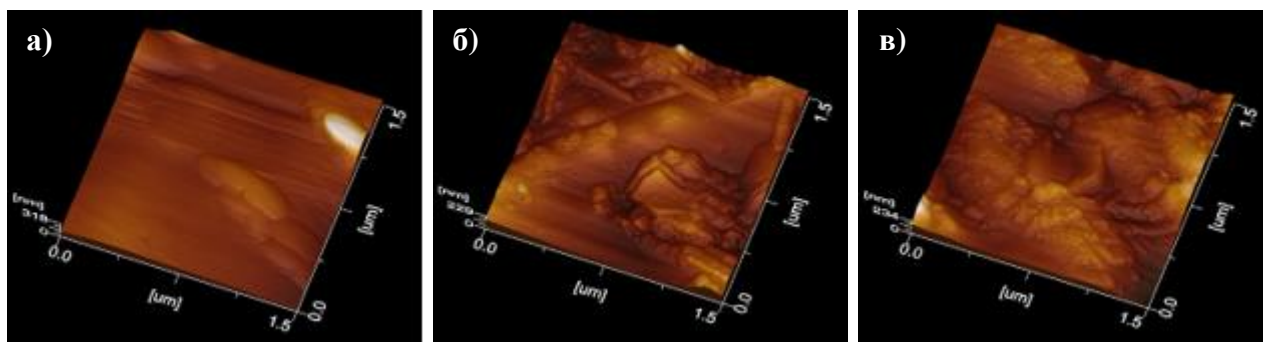
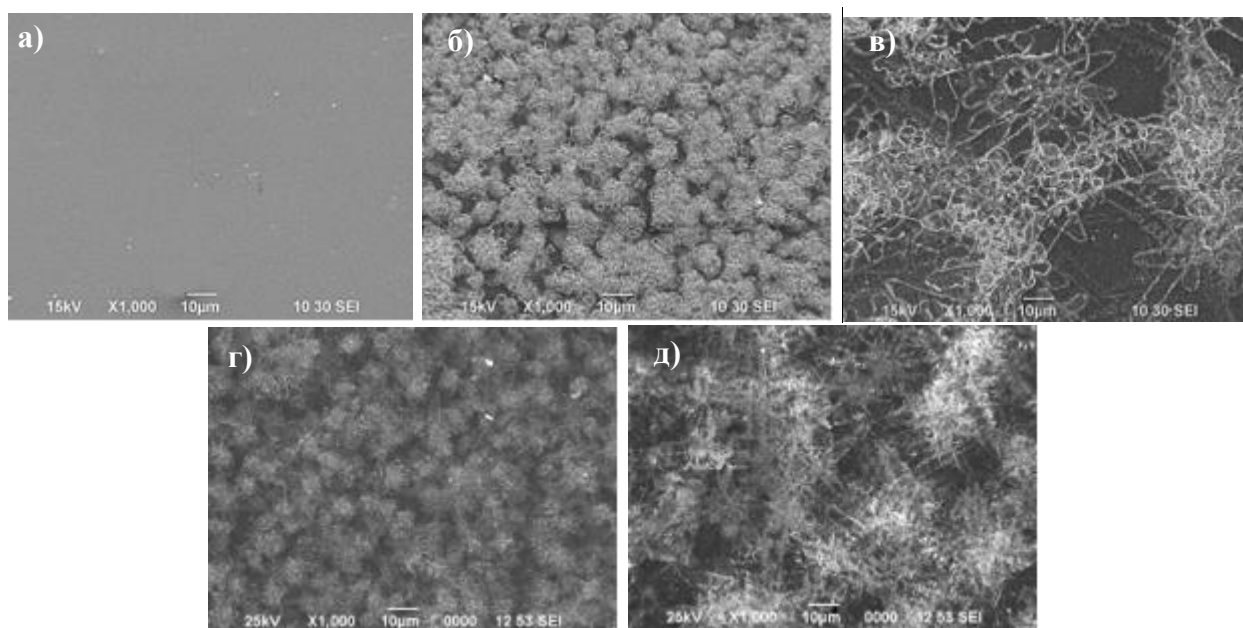


Рисунок 2.5 – Разные участки поверхности пленок, полученных из системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$

Из рисунка 2.5 видно, что структура поверхности неоднородна. Перепад между самым низким участком и самым высоким составляет 318 нм (рисунок 2.5(a)). Схожая картина наблюдается и для пленок, полученных из остальных пленкообразующих систем, поэтому приводиться не будет. Для видимого излучения (длины волн 380-780 нм) препятствия, размер которых одного порядка с длиной волны, являются плоскостями отражения, поглощения и преломления. Таким образом, образцы имеют белесый цвет за счет отражений электромагнитных волн от структур размером более 200 нм. Для составления более полного представления о структуре поверхности были проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

На рисунке 2.6 приведены СЭМ изображения поверхности исследуемых пленок.



Состав пленкообразующих систем: а) – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, б) – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, в) – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, г) – SnO_2 в виде дисперсной фазы, д) - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

Рисунок 2.6 – Фотография поверхности пленок SnO_2

Из рисунка 2.6 видно, что пленки (кроме полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$) имеют различного вида дендритные структуры [105, 106]. Кристаллизация в пленках, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, происходит при испарении молекул HCl , препятствующих образованию $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (реакция 1.13). Изменение водородного показателя в пленкообразующих системах $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, вызванное добавлением NH_4F и NH_4OH приводит к ускоренной кристаллизации из-за неравновесных условий. При этом, после образования зародышей развитие кристаллов идет главным образом в тех направлениях решетки, которые имеют наибольшую плотность упаковки.

Образование дисперсной фазы в пленкообразующей системе, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы, так же происходило при ускоренной кристаллизации (см. методики приготовления). Судя по всему, дисперсная фаза SnO_2 в основном имеет вид дендритных образований в виде пятилистных цветков из множества которых состоит пленка (рисунок 2.7).

При этом кристаллическая структура дендрита состоит из кристаллографически разупорядоченных кристаллитов.

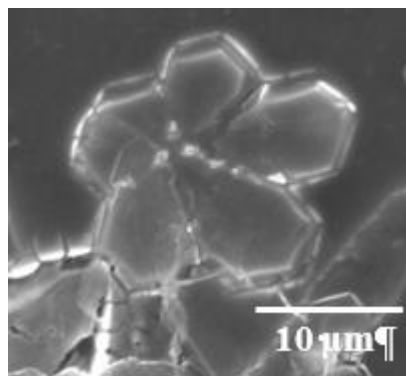


Рисунок 2.7 – Дисперсная фаза SnO₂

При помощи рентгеноструктурного анализа были определены размеры этих кристаллитов. В таблице 2.2 приведены результаты расчетов.

Таблица 2.2 – Размеры кристаллитов SnO₂

Состав пленкообразующей системы	Размеры кристаллитов SnO ₂ по плоскостям		
	(110)	(101)	(211)
SnCl ₄ /EtOH	5,1 нм	6,3 нм	5,1 нм
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ F	4,0 нм	6,1 нм	5,2 нм
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ OH	3,6 нм	3,7 нм	3,5 нм
SnO ₂ в виде дисперсной фазы	4,0 нм	4,6 нм	3,8 нм
SnO ₂ в виде дисперсной фазы с NH ₄ F	4,1 нм	4,5 нм	3,8 нм

Как видно из таблицы 2.2 размер кристаллитов в пленках составляет от 3,5 нм до 6,3 нм.

Таким образом:

1. Лиофильная пленкообразующая система SnCl₄/EtOH образует одинаковые слои. Полученные пленки состоят из кристаллитов порядка 5-6 нм.

2. Пленкообразующая система SnCl₄/EtOH/NH₄F формирует слои с дендритной структурой, в результате чего зависимость толщины пленки от количества слоев имеет квадратичный вид. Дендриты состоят из кристаллографически разупорядоченных кристаллитов размером 4-6 нм.

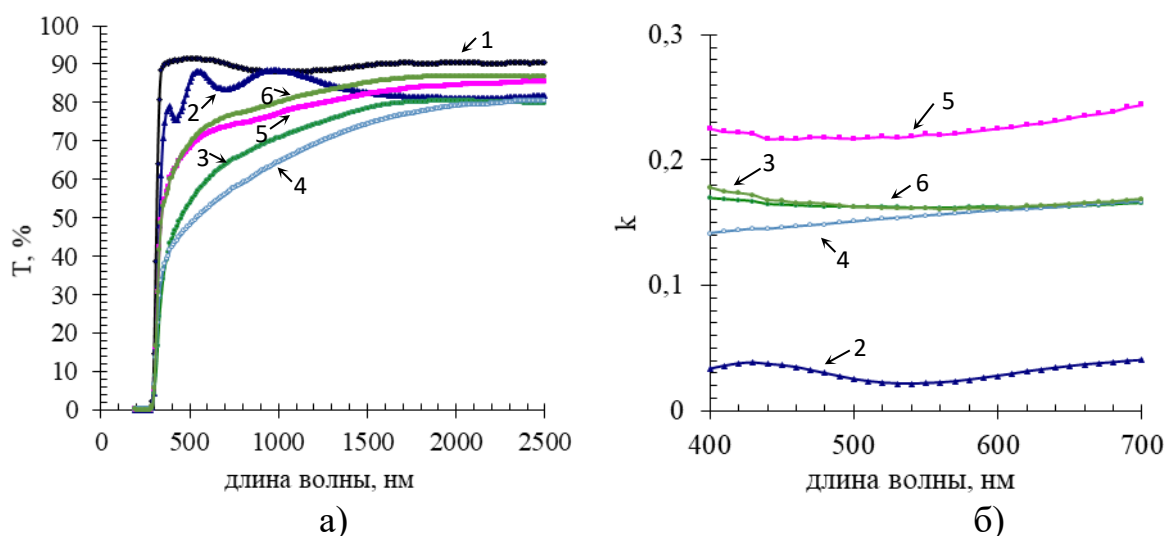
3. В пленкообразующей системе SnCl₄/EtOH/NH₄OH наблюдается увеличение размеров дендритных структур, однако размер кристаллитов уменьшается и составляет 3,5-3,7 нм. Это связано с тем, что добавляемый реагент (NH₄OH) способствует ускорению кристаллизации за счет реакционных OH⁻ ионов.

4. Лиофобные пленкообразующие системы, содержащие SnO₂ в виде дисперсной фазы, представляют собой микрогетерогенную (размер частиц более 100нм) суспензию. Дисперсная фаза представляет собой дендрит – «цветок» с пятью ветвями первого порядка. Состоит из кристаллитов с размером плоскостей 3,8 нм - 4,6 нм.

Перейдем к рассмотрению свойств пленок.

2.1.3 Оптические спектры и поверхностное сопротивление

На рисунке 2.8 представлены спектры пропускания исследуемых пленок.



1 – спектр стеклянной подложки; состав пленкообразующих систем: 2 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, 3 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, 4 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, 5 – SnO_2 в виде дисперсной фазы, 6 - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

Рисунок 2.8 – Спектры пропускания пленок диоксида олова

Коэффициент пропускания стеклянной подложки 88-91% для длин волн от 340 нм до 2500 нм (рис 2.8 (а), кривая 1). У пленок, с дендритными структурами, коэффициент пропускания растет с увеличением длины волны.

Чтобы учесть тот факт, что пленки имеют разную толщину, воспользуемся параметром «коэффициент экстинкции», который высчитывается следующим образом [107-109]:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha \cdot d, \quad 2.1$$

отсюда

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad 2.2$$

Зная, что

$$\alpha = 4\pi \cdot \frac{k}{\lambda}, \quad 2.3$$

получим выражение для коэффициента экстинкции:

$$k = \alpha \cdot \frac{\lambda}{4\pi} = \left(\frac{1}{d}\right) \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \cdot \frac{\lambda}{4\pi}, \quad 2.4$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего света через слой с толщиной d , α – показатель поглощения среды, k – коэффициент экстинкции.

Коэффициент экстинкции стеклянной подложки порядка $1 \cdot 10^{-5}$ и совпадает с осью абсцисс. Пленка, полученная из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ обладает коэффициентом экстинкции 0,021-0,038 на выбранном диапазоне длин волн. (рисунок 2.8 (б), кривая 2). Коэффициент экстинкции пленок, полученных из пленкообразующих систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$; $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ и SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F одинаковый при длинах волн более 600 нм. Наибольшим коэффициентом экстинкции обладает пленка, полученная из системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы.

На спектрах пропускания пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, имеются интерференционные пики. Как известно, интерференционные пики наблюдаются в случае плоскопараллельных пленок в результате интерференции света, отраженного двумя поверхностями пленки [74, 110, 111]. Как показано на рисунке 2.9.

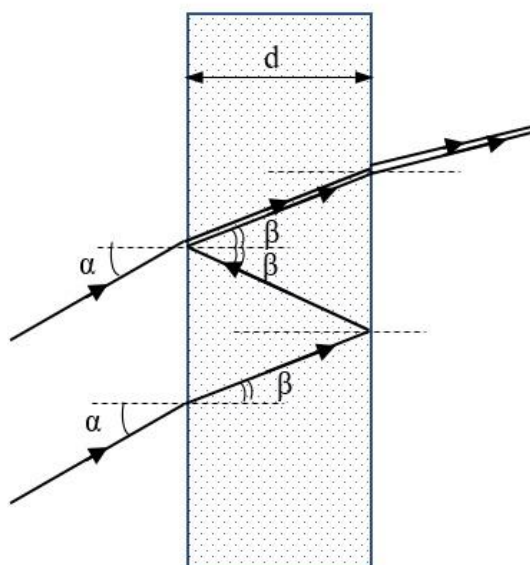


Рисунок 2.9 – Схема хода лучей, проходящих через тонкую пленку

Интерференционная картина зависит от разности фаз накладывающихся волн. И в проходящем свете выражается следующими условиями.

Для минимума:

$$2dn_1 \sqrt{n_{21}^2 - \sin^2 \alpha} = m\lambda. \quad 2.5$$

Для максимума:

$$2dn_1\sqrt{n_{21}^2 - \sin^2 \alpha} = (2m - 1)\frac{\lambda}{2}. \quad 2.6$$

Так, как в нашем случае луч направлялся перпендикулярно к поверхности, то угол $\alpha = 0^\circ \Rightarrow \sin^2 \alpha = 0$, а показатель преломления воздуха возьмем за единицу ($n_1=1$), получим для минимума:

$$2dn_{21} = m\lambda, \quad 2.7$$

для максимума:

$$2dn_{21} = (2m - 1)\frac{\lambda}{2}. \quad 2.8$$

Мы имеем три экстремума, два минимума и один максимум. Подставляя экспериментальные значения λ в точке экстремума решаем систему уравнений из трех уравнений с двумя неизвестными. Проведя расчеты получим $d = 313 \pm 18$ нм, $n = 2,03$. Разница между толщиной пленки, полученной методом микро-взвешивания и толщиной, рассчитанной из спектров пропускания, связана с использованием в расчетах плотности касситерита (7 г/см^3). По разнице в значениях толщины находим реальную плотность пленки, которая составляет $5,59 \text{ г/см}^3$.

Для остальных пленок условие возникновения интерференционных пиков не соблюдается.

Одна из областей применения пленок на основе оксида олова – прозрачные проводящие покрытия. В этом случае важны рассмотренный коэффициент пропускания и поверхностное сопротивление. Для определения качества полученных пленок используется параметр известный как добротность. Он определяется соотношением Хааке [112, 113]:

$$\Phi = (T/100)^{10}/R_{sh}, \quad 2.9$$

где Φ – добротность, T и R_{sh} - коэффициенты пропускания и поверхностное сопротивление пленки соответственно. При расчёте добротности был взят средний коэффициент пропускания для видимого диапазона длин волн.

Для корректной оценки вклада легирующих добавок в проводимость пленок, были произведены расчёты удельного сопротивления и удельной проводимости. Удельное сопротивление связано с поверхностным сопротивлением и толщиной пленки соотношением:

$$\rho = R_{sh} * d, \quad 2.10$$

где ρ – удельное сопротивление, R_{sh} – поверхностное сопротивление, d – толщина пленки.

Удельная проводимость – величина обратная удельному сопротивлению и равна $1/\rho$.

В таблице 2.3 представлены результаты расчетов поверхностного сопротивления, удельного сопротивления, удельной проводимости и добротности исследуемых пленок.

Таблица 2.3 – Поверхностное сопротивление, удельное сопротивление, удельная проводимость и добротность исследуемых пленок

Состав пленкообразующей системы	R_{sh} , кОм/кв.	ρ , Ом*см	$1/\rho$, Ом ⁻¹ *см ⁻¹	Φ , 10 ⁻⁷ Ом ⁻¹
SnCl ₄ /EtOH	15,6±1,4	0,390±0,035	2,6±0,2	146,8±3,4
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ F	6,7±0,6	0,097±0,008	10,3±0,8	6,3±0,6
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ OH	15,4±1,6	0,255±0,026	3,9±0,4	0,9±0,1
SnO ₂ в виде дисперсной фазы	78,9±6,9	0,512±0,044	1,9±0,2	4,5±0,4
SnO ₂ в виде дисперсной фазы с NH ₄ F	69,4±8,3	0,590±0,070	1,7±0,2	6,2±0,5

Удельная проводимость зависит от количества и подвижности носителей заряда:

$$1/\rho = en_e\mu_e + en_h\mu_h, \quad 2.11$$

где e – заряд электрона, n_e – количество электронов, μ_e – подвижность электронов, n_h – количество дырок, μ_h – подвижность дырок.

Поскольку тонкие пленки диоксида олова являются полупроводниками n-типа и концентрация электронов у них выше, чем концентрация дырок, то вторым членом в правой части уравнения 2.11 обычно пренебрегают. При хорошем приближении это уравнение принимает вид [112]:

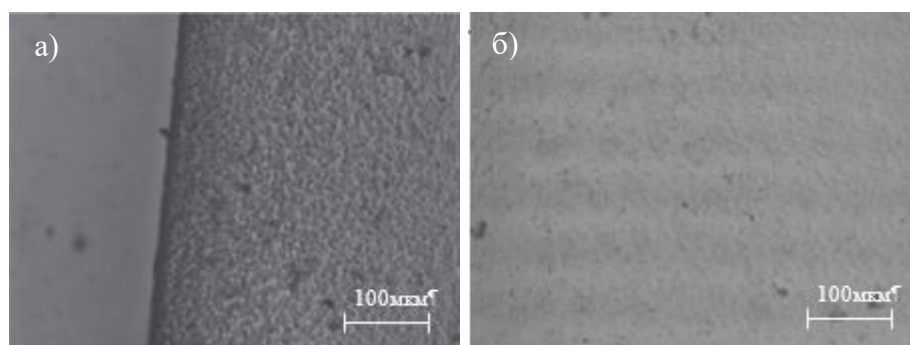
$$1/\rho = en_e\mu_e. \quad 2.12$$

В соответствии с приведенным выше уравнением ожидается, что на удельную проводимость ($1/\rho$) будут влиять n_e и μ_e .

Из таблицы 2.3 видно, что добавление NH₄F в пленкообразующую систему SnCl₄/EtOH/NH₄F приводит к увеличению удельной проводимости в несколько раз. Это подтверждает наличие в составе пленок ионов фтора в качестве дополнительных источников свободных носителей заряда [114]. Добавление водного раствора аммиака в пленкообразующую систему SnCl₄/EtOH/NH₄OH, тоже привело к увеличению удельной проводимости. По-видимому, за счет не поделенной электронной пары в атоме азота. Добавление NH₄F в пленкообразующую систему, содержащую SnO₂ в виде дисперсной фазы, не привело к увеличению удельной проводимости. Даже ее немного уменьшило.

Ответ на этот феномен нашелся при исследовании пленок под оптическим микроскопом.

На рисунке 2.10 изображена поверхность пленок, полученных из пленкообразующей системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы.



а – край образца, б – середина образца.

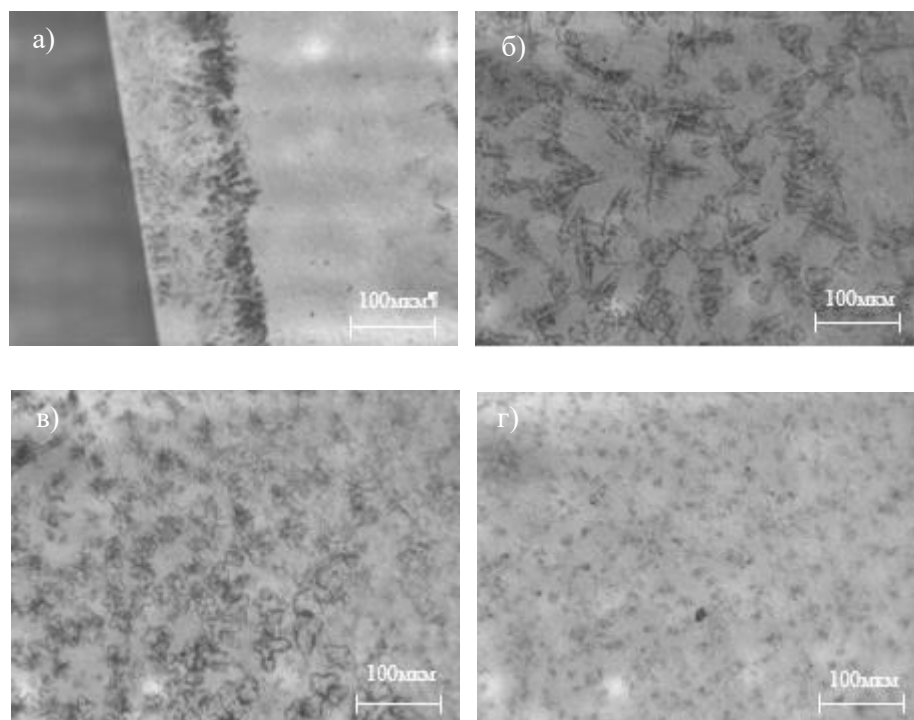
Рисунок 2.10 – Поверхность пленок, полученных из пленкообразующей системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы

Из рисунка 2.10 (б) видно, что в середине образца частицы суспензии соединены друг с другом в более плотную структуру, чем по краю. Небольшая расчетная толщина пленок послужила причиной предположения об уменьшении адгезии пленок к стеклянной подложке по сравнению с пленками, полученными из пленкообразующих систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$. Однако, как видно из рисунка 2.10 (а, б) пленка однородна по всей поверхности и участков подложки непокрытых пленкой не наблюдается. Возможно, малая толщина пленки связана с малыми силами сцепления отдельных частиц дисперсной фазы друг с другом при данном способе получения пленок.

На рисунке 2.11 изображена поверхность пленок, полученных из пленкообразующей системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы с добавлением фторида аммония.

Из рисунка 2.11 (а) видно, что по всему краю образца присутствует множество углублений (темные участки). На рисунке 2.11 (б) приведена фотография участка поверхности близкой к краю. На этом участке можно наблюдать углубления в виде крупных дендритных структур, размеры которых достигают до 100 мкм по осям первого порядка. На участке, расположенном ближе к центру (рисунке 2.11 (в)), темные участки в виде дендритов меньших размеров. В середине образца (рисунке 2.11 (г)) размер темных участков не превышает 10 мкм и при данном увеличении их форма малоразличима.

Из анализа рисунка 2.11 можно предположить, что добавление фторида аммония в пленкообразующую систему, содержащую SnO_2 в виде дисперсной фазы, не приводит к равномерному распределению фторирующего агента в объеме пленки. А приводит к формированию отдельных фаз SnO_2 и NH_4F [115].



а – край образца, б – поверхность образца ближе к краю, в – поверхность образца ближе к середине, г - середина образца.

Рисунок 2.11 – Поверхность пленок, полученных из пленкообразующей системы, содержащей SnO₂ в виде дисперсной фазы с добавлением NH₄F

Действительно, NH₄F формирует бесцветные кристаллы, которые при нагревании разлагаются в две стадии [116, 117]:

1-я стадия. При 167⁰С происходит разложение фторида аммония на газообразный аммиак (NH₃) и гидрофторид аммония (NH₄HF₂) по реакции:



2-я стадия. При 238⁰С гидрофторид аммония разлагается на газообразный аммиак (NH₃) и газообразный фтороводород (HF) по реакции:



Учитывая, что отжиг пленок производился при 400⁰С, то сформированные при сушке дендритные структуры NH₄F разложились на газообразные соединения. Поэтому кристаллиты этих соединений не были обнаружены рентгеноструктурным анализом. Вместо фторида аммония после отжига образовались пустоты. То есть дефекты, уменьшающие длину свободного пробега и, следовательно, подвижность носителей заряда.

$$\mu = \frac{q}{m} \cdot t_{\text{ср}} = \frac{q}{m} \cdot \frac{l_{\text{ср}}}{V_T}, \quad 3.15$$

где q - заряд электрона, m -эффективная масса электрона, $t_{\text{ср}}$ - среднее время свободного пробега электрона между двумя последовательными столкновениями с дефектами кристаллической решетки, $l_{\text{ср}}$ – длина свободного пробега электрона, V_T - тепловая скорость.

Таким образом добавление NH_4F в пленкообразующую систему, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы, приводит к уменьшению удельной проводимости. Из-за образования отдельной фазы NH_4F , которая разлагается на летучие соединения, образуя пустоты в пленке, уменьшающие длину свободного пробега носителей заряда.

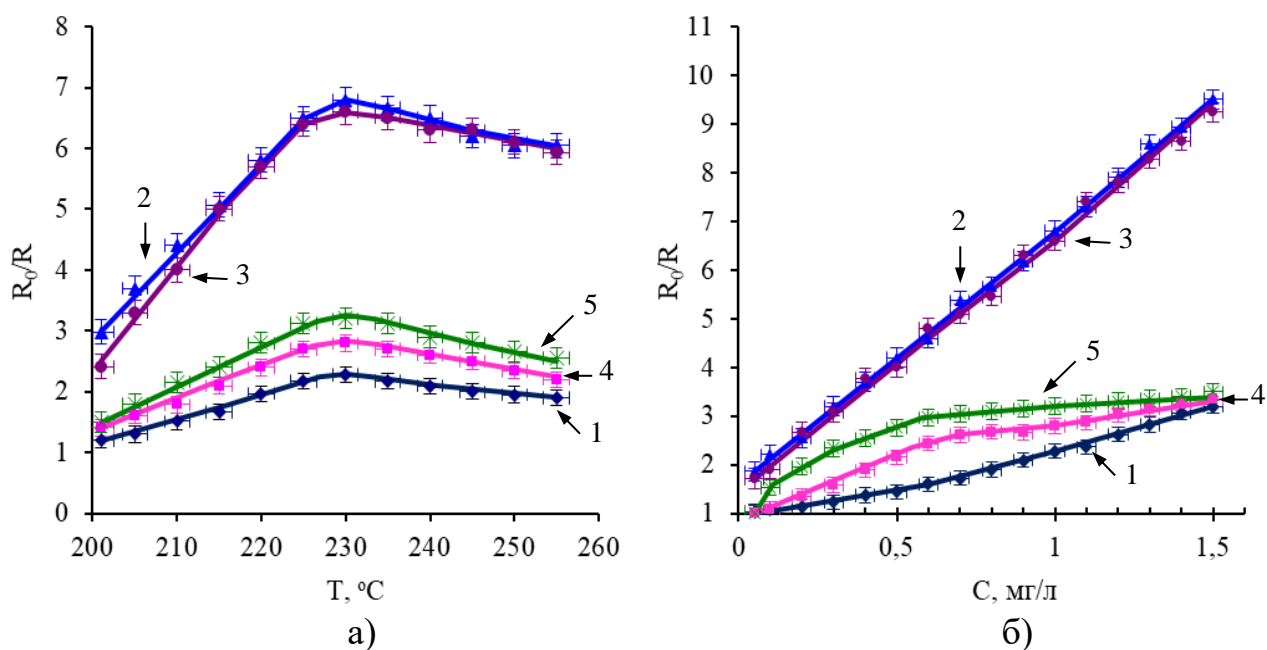
С другой стороны, появление пустот приводит к увеличению удельной поверхности, что положительно сказывается на газо-чувствительных свойствах.

Рассмотрим чувствительность исследуемых пленок к парам этанола.

2.1.4 Чувствительность к этанолу.

С точки зрения электронной структуры SnO_2 является кислотой Льюиса, поскольку он может принимать неподеленную пару электронов на свою незаполненную $5s^25p^2$ орбиталь, в то время как пары этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) могут быть основаниями Льюиса, поскольку они включают OH^- группу. Таким образом, кислотно-основное взаимодействие может быть причиной сильной адсорбции паров этанола на SnO_2 . При адсорбции молекулы спирта имеют тенденцию диссоциировать на атом Н с образованием поверхностного алкоксида, поверхностного гидроксила, и первый имеет тенденцию к дальнейшему превращению в альдегид или кетон [118]. Принято считать, что адсорбированный кислород (предположительно $\text{O}^-_{\text{адс}}$) или даже поверхностный решеточный кислород ($\text{O}^{2-}_{\text{лат}}$) принимает участие в окислении органических молекул. Если происходит окисление, электроны возвращаются обратно в SnO_2 , что приводит к снижению сопротивления [119]. Поскольку отклик оксида олова на газ в основном определяется взаимодействием анализируемого газа с кислородом на поверхности пленки. Следовательно, морфология, площадь поверхности и дефектные состояния сильно влияют на чувствительные свойства. Более того, на характеристики газовых сенсоров на основе оксидов металлов сильно влияет рабочая температура [120].

На рисунке 2.12 (а) представлена температурная зависимость чувствительности тонких пленок SnO_2 к парам этанола (1 мг/л). При 230°C наблюдается максимальная чувствительность у всех анализируемых образцов.

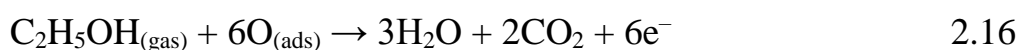


Состав пленкообразующих систем: 1 – SnCl₄/EtOH, 2 – SnCl₄/EtOH/NH₄F, 3 – SnCl₄/EtOH/NH₄OH, 4 – SnO₂ в виде дисперсной фазы, 5 - SnO₂ в виде дисперсной фазы с NH₄F

а) при концентрации 1 мг/л от температуры пленок; б) при 230°C от концентрации этанола.

Рисунок 2.12 – Чувствительность к парам этанола

Поскольку, при температуре ниже 100°C основными адсорбированными формами кислорода являются O₂⁻, а при температурах < 300°C – O⁻, то, в нашем случае, взаимодействие паров этанола с пленкой, приводящее к снижению сопротивления, происходит по реакции [121]:



(T_{op} < 300°C)

Чувствительность пленок к парам этанола разной концентрации исследовалась при 230°C и представлена на рисунке 2.12 (б).

Из рисунка 2.12 (б) видно, что пленки с дендритной структурой обладают большей чувствительностью к этанолу, чем пленка, полученная из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH. Увеличение чувствительности пленок связано с увеличением поверхности, на которой происходят реакции адсорбции-десорбции. Чувствительность пленок, полученных из пленкообразующих систем, содержащих SnO₂ в виде дисперсной фазы, на концентрации паров этанола более 0,6 мг/л меняется мало. Это связано с малой массой пленки, и как следствие ограниченным количеством реакционноспособных адсорбированных ионов кислорода. Происходит «насыщение» активных центров.

У пленок, полученных из пленкообразующих систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ чувствительности, отличаются в пределах точности измерений и имеют линейный характер на выбранном интервале концентраций. Наблюдается чувствительность к парам этанола малой концентрации (0,05 мг/л (26 ppm)).

Одной из важных характеристик сенсоров газа является время отклика.

Рисунок 2.13 демонстрирует значения времени отклика анализируемых пленок в присутствии паров этанола с концентрацией 1 мг/л.

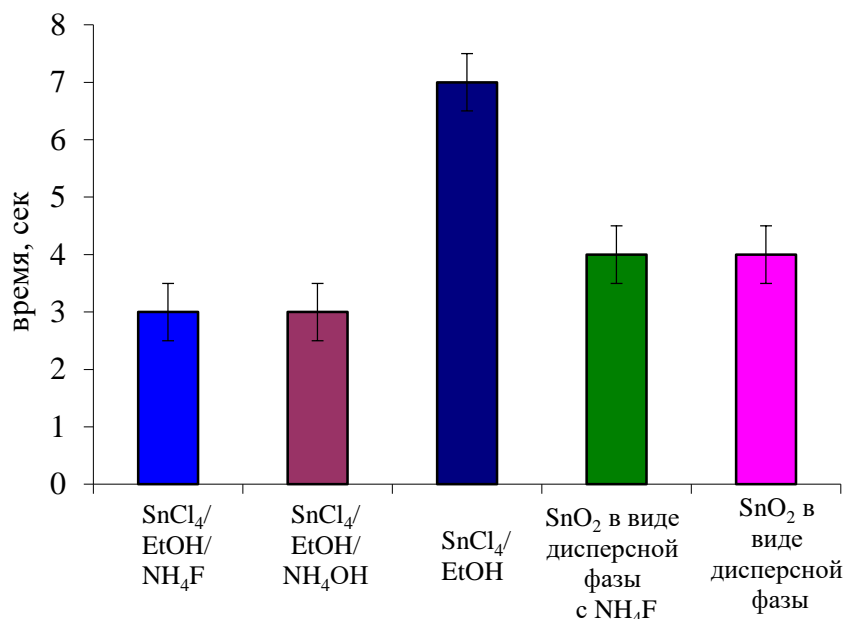


Рисунок 2.13 – Время отклика пленок SnO_2 на присутствие паров этанола (1 мг/л)

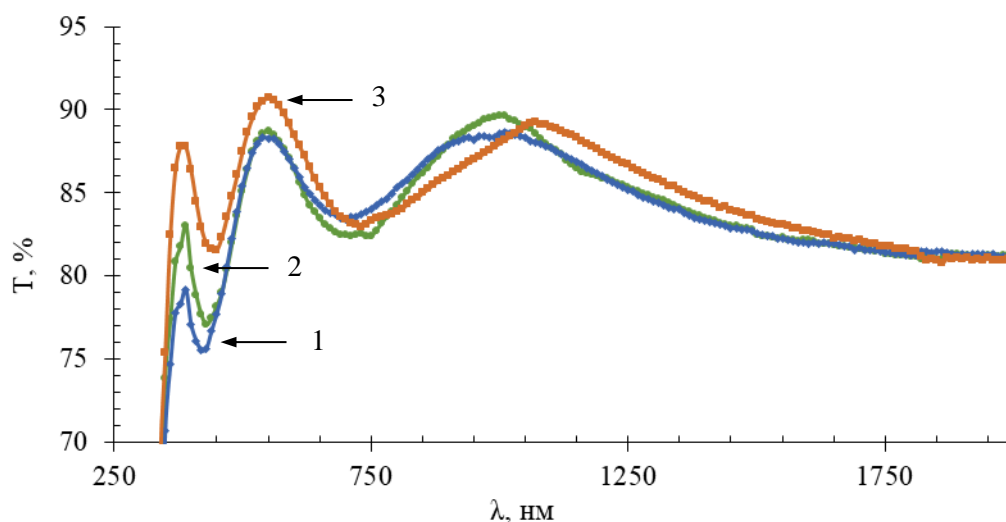
Из рисунка 2.13 видно, что пленки, синтезированные из пленкообразующих систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, обладают самым маленьким временем отклика. Уменьшение времени отклика в 2 раза, при добавлении в пленкообразующую систему NH_4F и NH_4OH , связано с формированием развитой удельной поверхности пленки.

Таким образом, пленки, полученные из пленкообразующих систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, обладают маленьким временем отклика и высокой чувствительностью к парам этанола.

При нанесении пленок, после сушки инфракрасным излучателем, проводился отжиг при 400°C в течение 15 минут. А как изменятся свойства пленок, если время отжига увеличить до 3 и 6 часов?

2.2. Влияние времени отжига на свойства пленок

На рисунке 2.14 приведены спектры пропускания пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$.



1- 15 минут отжига, 2 – 3 часа отжига, 3 – 6 часов отжига

Рисунок 2.14 – Спектры пропускания пленок, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH

Из рисунка 2.14 видно, что увеличение длительности отжига приводит к увеличению коэффициента пропускания пленок. По имеющимся интерференционным пикам была рассчитана толщина пленки (формулы 2.7 и 2.8). По разнице в значениях толщины пленки, полученной микро-взвешиванием и из спектров пропускания, нашли плотность пленки.

$$\rho_{\text{опт}} = \frac{m}{V} = \frac{\rho_{\text{касс}} * S_{\text{подл}} * d_{\text{взвеш}}}{S_{\text{подл}} * d_{\text{опт}}} = \frac{\rho_{\text{касс}} * d_{\text{взвеш}}}{d_{\text{опт}}} \quad 2.17$$

где, $\rho_{\text{опт}}$ - плотность пленки рассчитанная из спектров пропускания, m - масса пленки, V - объем пленки, $\rho_{\text{касс}}$ - плотность касситерита (7 г/см³), $S_{\text{подл}}$ - площадь подложки, $d_{\text{взвеш}}$ - толщина пленки полученная методом микро-взвешивания, $d_{\text{опт}}$ - толщина пленки, рассчитанная из условий интерференционных экстремумов.

По разнице в плотности пленки и касситерита были высчитаны пустоты. Плотность касситерита – плотность монокристалла SnO₂, плотность пленки – кристаллиты SnO₂ и пустоты между ними.

$$V_{\text{пуст}} = \frac{\rho_{\text{касс}} - \rho_{\text{опт}}}{\rho_{\text{касс}}} * 100\% \quad 2.18$$

где, $V_{\text{пуст}}$ - объем пустот (%), $\rho_{\text{касс}}$ - плотность касситерита (7 г/см³), $\rho_{\text{опт}}$ - плотность пленки, рассчитанная из спектров пропускания.

Определены коэффициенты экстинкции в точках экстремума (формула 2.4). Полученные расчеты для параметров пленки представлены в таблице 2.4.

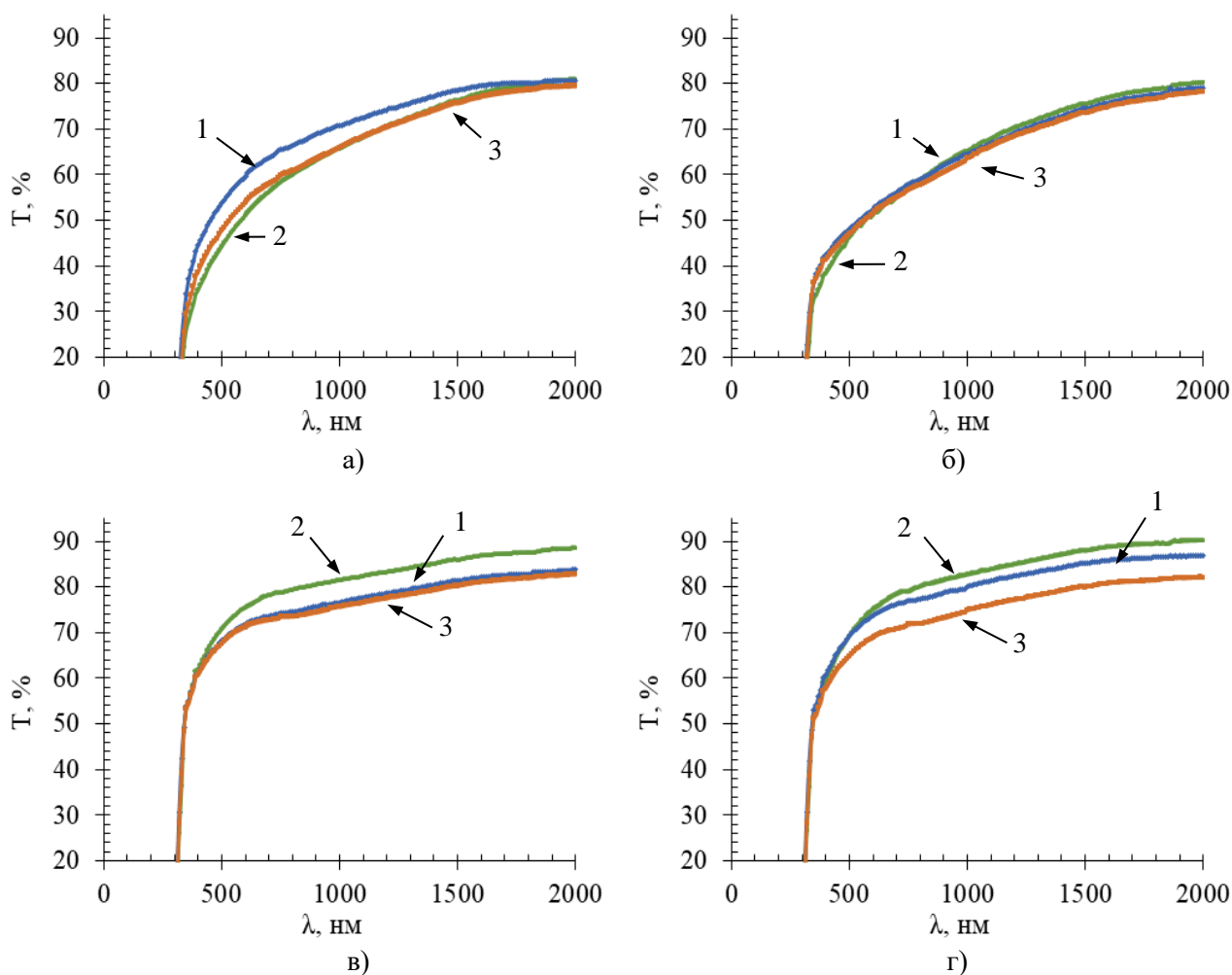
Таблица 2.4 – Рассчитанные параметры пленки.

Время отжига	Толщина в нм.	Плотность, г/см ³	Пустоты, %	k, $\lambda=380$	k, $\lambda=450$	k, $\lambda=550$
15 минут	313	5,59	20	0,023	0,031	0,017
3 часа	317	5,52	21	0,018	0,028	0,016
6 часов	330	5,30	24	0,012	0,022	0,013

Из таблицы 2.4 видно, что толщина пленки растет с увеличением времени отжига. Соответственно уменьшается плотность пленки и увеличиваются пустоты. Увеличение пустот может положительно сказаться на чувствительности к газам. Так как увеличивается количество адсорбционно-десорбционных центров. Коэффициент экстинкции с увеличением длительности отжига уменьшается.

На рисунке 2.15 приведены спектры пропускания пленок, полученных из пленкообразующих систем: $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, SnO_2 в виде дисперсной фазы и SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F , после отжига 3 и 6 часов.

Из рисунка 2.15 (а) видно, что коэффициент пропускания пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, после отжига уменьшается в видимой области спектра. Коэффициент пропускания пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, с увеличением длительности отжига до шести часов, практически не изменился (рисунок 2.15 (б)). Пленки, полученные из системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы без добавок и пленки, полученные с добавлением NH_4F после отжига 400°C в течение 15 минут, обладают прозрачностью 70-80% для длин волн 550-2300 нм (рисунок 2.15 (в) и (г)). Отжиг при 400°C в течение 3 часов приводит к увеличению прозрачности в этом же диапазоне длин волн на 5-7%. Увеличение прозрачности может быть связано с уменьшением дефектов структуры. Дальнейший отжиг до 6 часов приводит к уменьшению прозрачности пленок, полученных из пленкообразующей системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы без добавок, до тех же значений, что и при отжиге 400°C 15 минут (рисунок 2.15 (в) кривая 1 и 3). Отжиг пленок, полученных из пленкообразующей системы, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы с добавлением NH_4F , при 400°C до 6 часов приводит к уменьшению прозрачности для длин волн 550-2300 нм до 66-82% (рисунок 2.15 (г), кривая 3). Уменьшение прозрачности пленок с увеличением длительности отжига до 6 часов может быть связано с увеличением неоднородности пленок по структуре, появлением микротрещин и других дефектов [122].

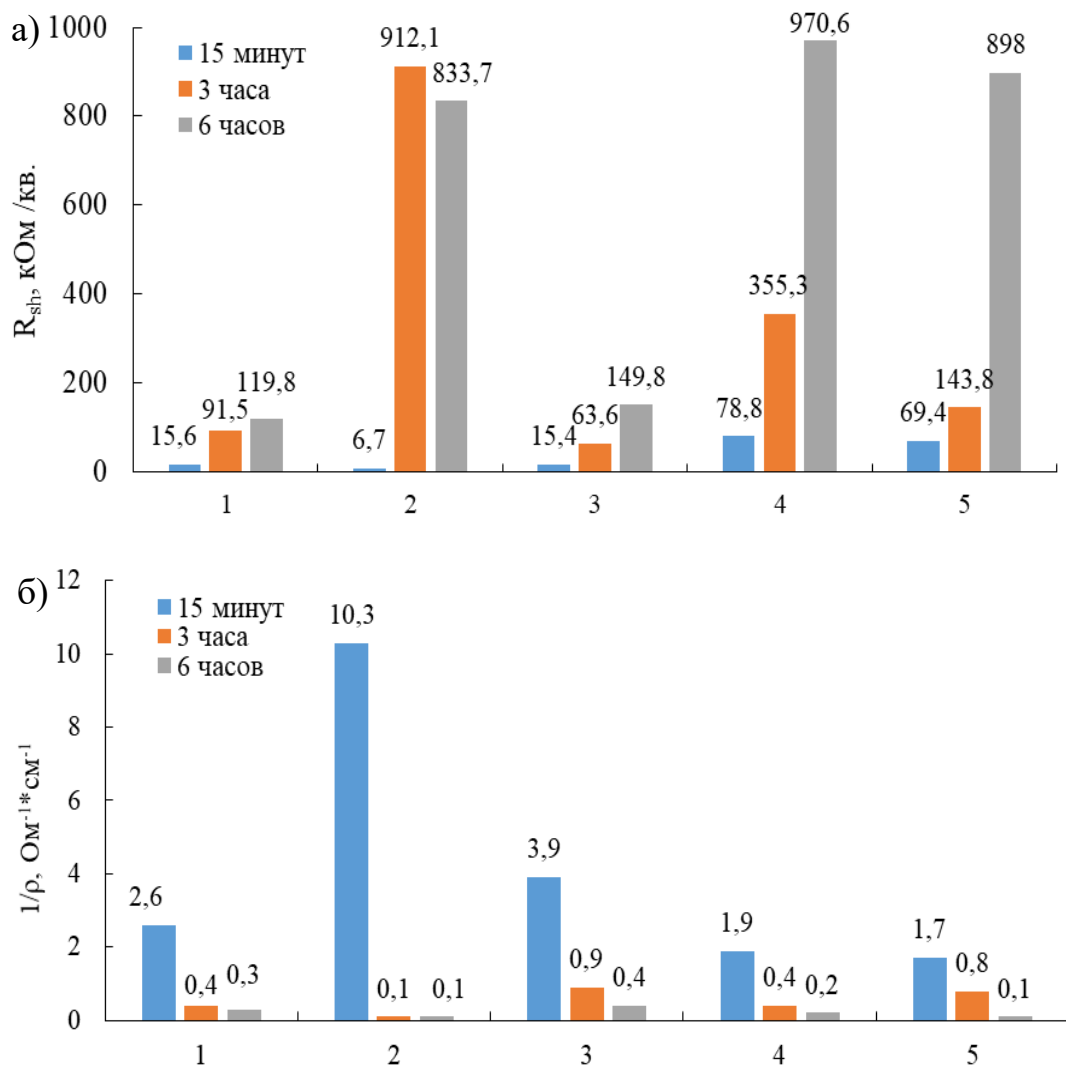


а – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, б – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, в – SnO_2 в виде дисперсной фазы, г - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

Рисунок 2.15 – Спектры пропускания пленок после отжига

На рисунке 2.16 отображено изменение значений поверхностного сопротивления и удельной проводимости пленок от длительности отжига.

Из рисунка 2.16 видно, что увеличение длительности отжига до 6 часов приводит к увеличению поверхностного сопротивления и, соответственно, к уменьшению удельной проводимости всех пленок. Предположительно, это связано с увеличением пустот в пленках, а значит с уменьшением длины свободного пробега носителей заряда. Однако, в пленках, полученных из системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, наблюдается увеличение поверхностного сопротивления на несколько порядков после трехчасового отжига. Это указывает не только, на уменьшение длины свободного пробега, но и на уменьшение количества носителей заряда, в соответствии с реакциями 2.13 и 2.14. Увеличение отжига до 6 часов для этих пленок приводит к уменьшению поверхностного сопротивления по сравнению с трехчасовым отжигом. Предположительно за счет отжига мелких дефектов, оставленных после разложения NH_4F .



Состав пленкообразующих систем: 1 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, 2 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, 3 – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, 4 – SnO_2 в виде дисперсной фазы, 5 - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

Рисунок 2.16 – а) поверхностное сопротивление б) удельная проводимость.

Поверхностное сопротивление и, соответственно, удельная проводимость, пленок, полученных из пленкообразующих систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ меньше подвержены изменениям от длительности отжига, чем пленки, полученные из остальных пленкообразующих систем. Это делает их более привлекательными в плане разработки и исследований в качестве покрытий, подверженных длительным термическим воздействиям.

В таблице 2.5 приведены значения среднего коэффициента пропускания в интервале длин волн от 400 нм до 700 нм и добротность пленок.

Увеличение поверхностного сопротивления с увеличением длительности отжига, негативно сказалось на добротности пленок.

Таблица 2.5 - средний коэффициент пропускания и добротность.

Состав пленкообразующей системы	T _{ср} , % λ=400-700нм			Φ, 10 ⁻⁷ Ом ⁻¹		
	15 минут	3 часа	6 часов	15 минут	3 часа	6 часов
SnCl ₄ /EtOH	86,3	86,4	89,1	146,8±3,4	25,4	26,4
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ F	57,9	48,6	51,9	6,3±0,6	0,008	0,017
SnCl ₄ /EtOH/NH ₄ OH	51,7	49,7	50,6	0,9±0,1	0,14	0,072
SnO ₂ в виде дисперсной фазы	71,6	74,6	71,0	4,5±0,4	1,5	0,3
SnO ₂ в виде дисперсной фазы с NH ₄ F	73,0	73,6	68,3	6,2±0,5	3,24	0,2

На рисунке 2.17 приведены результаты измерений чувствительности пленок к парам этанола.

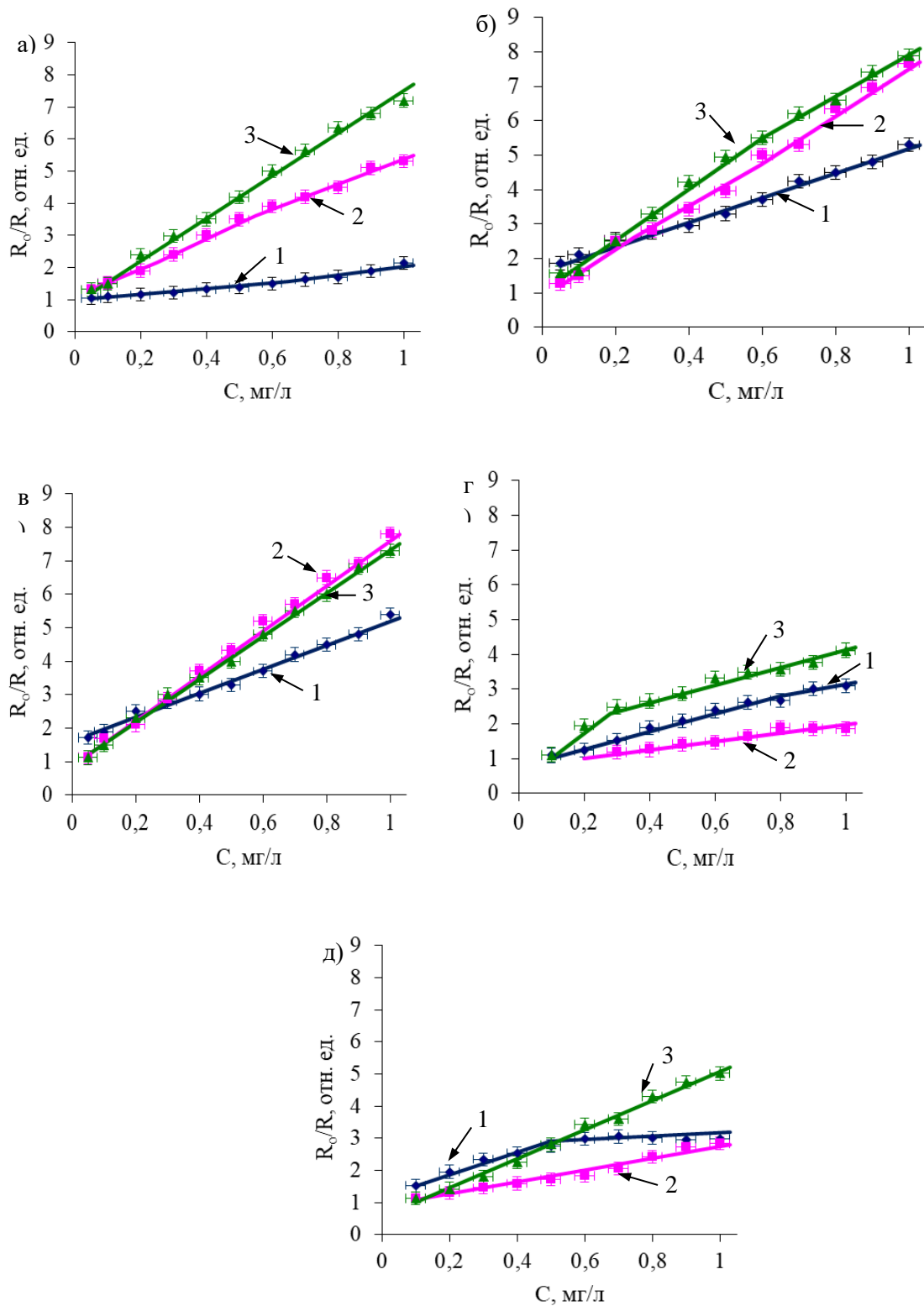
Из рисунка 2.17 видно, что для пленок, синтезированных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH (рисунок 2.17 (а)) наблюдается увеличение чувствительности к парам этанола с возрастанием длительности отжига образцов до 6 часов. Что подтверждает сделанные при исследовании спектров пропускания выводы об увеличении пустот в пленках.

Чувствительность к парам этанола пленок, полученных из пленкообразующих систем SnCl₄/EtOH/NH₄F (рисунок 2.17 (б)) с увеличением длительности отжига растет [123]. Это связано с увеличением пустот после разложения NH₄F.

Особый интерес вызывают пленки, полученные из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH. Чувствительность к парам этанола этих пленок после 3 часов отжига и после 6 часов отжига близки друг к другу (рисунок 2.17(в), кривые 2 и 3). Это наталкивает на предположение о существовании такого соотношения добавляемого водного раствора аммиака к пленкообразующей системе SnCl₄/EtOH, при котором получаемые пленки будут обладать стабильностью газочувствительных свойств от длительности термического воздействия.

Чувствительность на пары этанола пленок, полученных из пленкообразующих систем, содержащих SnO₂ в виде дисперсной фазы, после 3-х часов отжига при 400°С уменьшается (рисунок 2.17 (г, д), кривая 2). Однако, увеличение длительности отжига до 6 часов приводит к увеличению чувствительности (рисунок 2.17 (г, д), кривая 3) [124]. То есть чувствительность к парам этанола пленок, полученных из пленкообразующих систем, содержащих SnO₂ в виде дисперсной фазы – нестабильна от длительности отжига.

Таким образом, свойства (коэффициент пропускания, поверхностное сопротивление, чувствительность к парам этанола) пленок, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH, более стабильны при длительном температурном воздействии, чем пленок, полученных из остальных пленкообразующих систем.



1 – 15 минут отжига, 2 – 3 часа отжига, 3 – 6 часов отжига.

Состав пленкообразующих систем: а – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$, б – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$, в – $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, г – SnO_2 в виде дисперсной фазы, д - SnO_2 в виде дисперсной фазы с NH_4F

Рисунок 2.17 – чувствительность пленок к парам этанола.

2.3. Влияние pH системы на структуру и свойства пленок

Как было показано ранее, пленки, полученные из лиофильных систем, обладают меньшим коэффициентом экстинкции и большей чувствительностью к парам этанола. Для рассмотрения влияния pH системы на структуру и свойства пленок был выбран диапазон от 1.4 (pH самой системы SnCl₄/EtOH) до pH=1.53. При pH=2 происходит образование твердой фазы и переход системы в лиофобную.

Приготовление образцов описано в методиках. Изменение pH пленкообразующих систем проводили добавлением концентрированного водного раствора аммиака (гидроксида аммония NH₄OH). В таблице 2.6 представлено количество добавляемого аммиака, pH раствора после созревания, соотношение ионов аммония к ионам олова.

Таблица 2.6. Соотношение ионов аммония к ионам олова в пленкообразующих системах

Объем добавляемого водного раствора аммиака	pH (в статье)	Ионы олова в 100мл (в молях)	Ионы аммония в 100мл (в молях)	Соотношение аммоний/олово
0	1,40	0,011	0	0
0,2	1,42	0,011	0,0025	0,22727273
0,4	1,44	0,011	0,005	0,45454545
0,8	1,46	0,011	0,01	0,90909091
1,2	1,47	0,011	0,015	1,36363636
1,6	1,49	0,011	0,02	1,81818182
2	1,51	0,011	0,025	2,27272727
2,4	1,53	0,011	0,03	2,72727273

2.3.1. Структура пленок.

На рисунке 2.18 представлена структура пленок, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH с различным соотношением ионов аммония к ионам олова золь-гель методом. Фотографии получены на оптическом микроскопе МПЭ-11. Из рисунка 2.18 видно, что в отсутствие гидроксида аммония (рисунок 2.18 (а)) на пленке не обнаруживается регулярных структур. При добавлении ионов аммония начинают формироваться некие структуры, форма и размер которых зависит от относительного количества ионов олова $N(\text{Sn})$ и ионов аммония $N(\text{NH}_4)$.

При $N(\text{Sn}) > N(\text{NH}_4)$ формируются структуры напоминающие шестилепестковый цветок (рисунки 2.18(б,в,г)). Средний размер синтезированных структур увеличивается от 10 до 40 мкм с увеличением содержания ионов аммония.

При $N(\text{Sn}) \leq N(\text{NH}_4)$ преобладает образование крестообразных структур (рисунки 2.18 (д, е)). Их размер существенно выше цветочноподобных структур и достигает более 300 мкм.

При соотношении ионов аммония к ионам олова равном 2:1 (pH=1,49) образуются структуры с наибольшим размером.

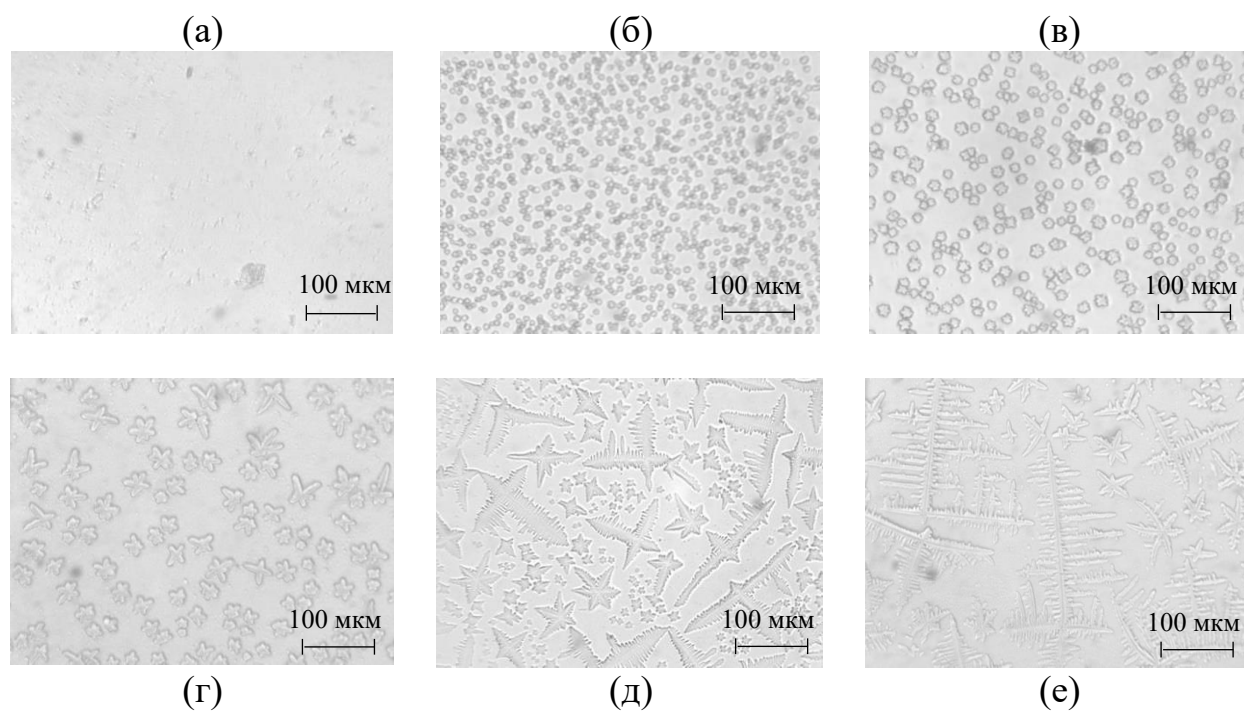


Рисунок 2.18 – Структура пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ золь-гель методом: а) – без добавления NH_4OH ; б) – 0,1 мл NH_4OH ; в) – 0,2 мл NH_4OH ; г) – 0,4 мл NH_4OH на 100мл раствора; д) – 0,8 мл NH_4OH на 100мл раствора; е) – 1,6 мл NH_4OH на 100мл раствора

Чтобы исследовать кристаллическую структуру полученных пленок были проведены измерения на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Результаты представлены на рисунке 2.19. На рисунке 2.19 (а) виден отчетливый сигнал от кристаллографической плоскости $\text{NH}_4\text{Cl}(110)$. На рисунке 2.19 (б) представлена та же рентгенограмма, что и на рисунке 2.19 (а), но с увеличенным масштабом нижней части рисунка. На рисунке выделены сигналы от трех кристаллографических плоскостей $\text{SnO}_2(110)$, $\text{SnO}_2(101)$ и $\text{SnO}_2(211)$.

Средние размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера, которая связывает размеры кристаллитов с шириной дифракционных пиков. [125]. Размер кристаллитов SnO_2 составляет 3.6 нм, а размер кристаллитов NH_4Cl – 109 нм.

Таким образом, в формировании синтезированных иерархических структур участвуют SnO_2 и NH_4Cl . Чтобы попытаться понять отличие формы структур в зависимости от количества ионов аммония, на рисунке 2.20 представлены элементарные ячейки SnO_2 и NH_4Cl .

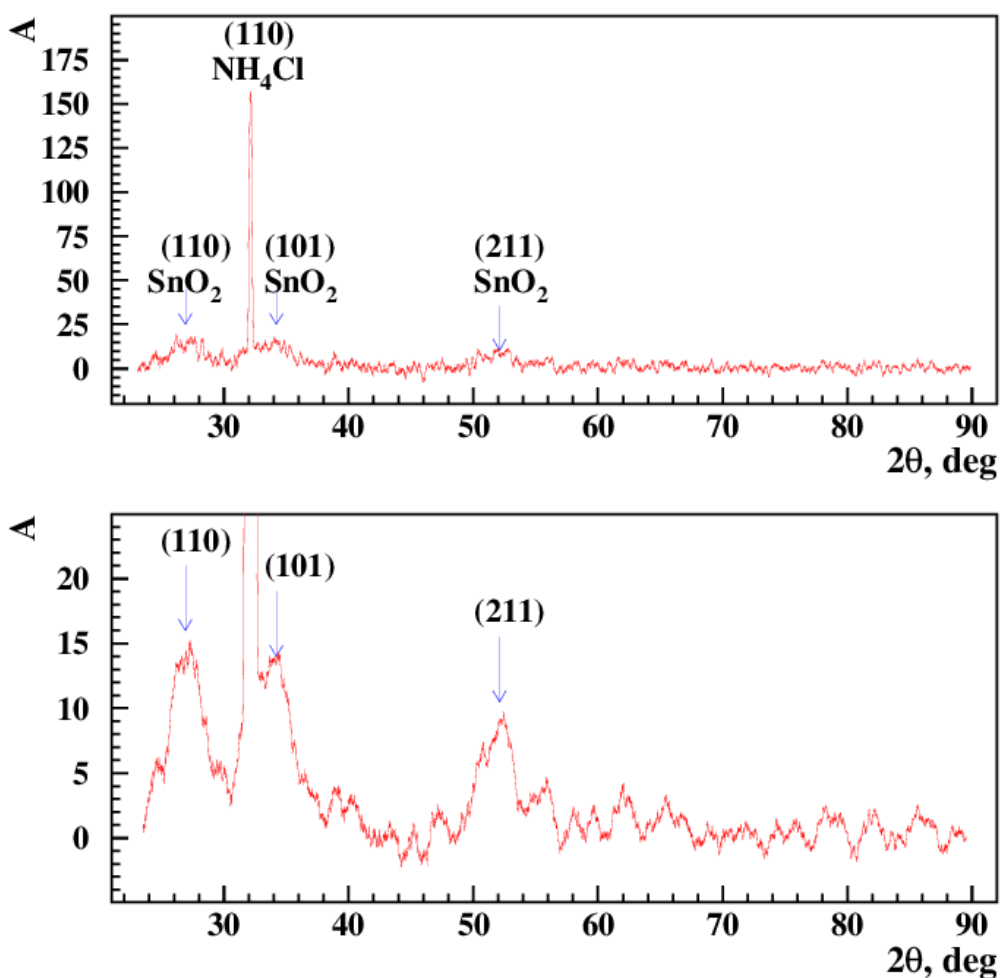


Рисунок 2.19 – Рентгенограмма кристаллической структуры пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ золь-гель методом, измеренная на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.

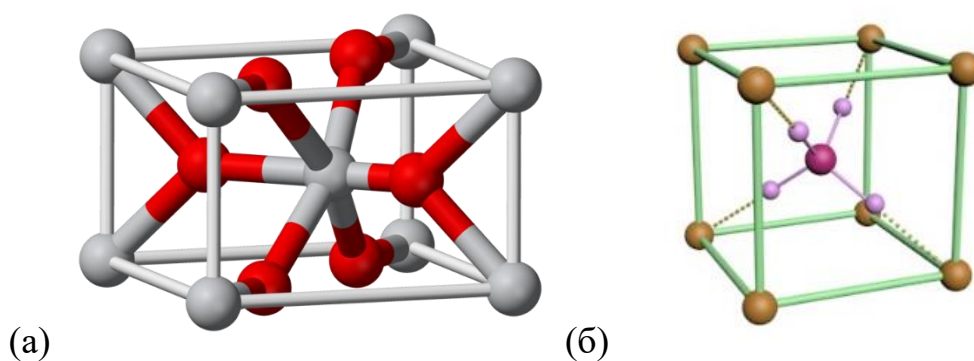


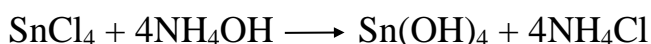
Рисунок 2.20 – Элементарные ячейки: (а) SnO_2 , (б) NH_4Cl .

Элементарная ячейка SnO_2 , в которой шесть атомов олова соединены с девятью атомами кислорода, визуально напоминает шести-лепестковый цветок. А элементарная ячейка NH_4Cl похожа на крест из 4 атомов водорода, прикрепленных к атому азота. Можно сделать предположение, что при низкой концентрации NH_4OH доминирующей основой формирования синтезированных

иерархических структур являются элементарные ячейки SnO_2 , а при высокой концентрации NH_4OH , существенный вклад вносят элементарные ячейки NH_4Cl [126].

Таким образом, механизм формирования иерархических структур зависит от количества добавленного гидроксида аммония. Это дает возможность контролировать форму и размеры синтезируемых структур, изменяя соотношение прекурсоров.

Доминирующим механизмом образования пространственных структур является самоорганизация [127]. Наряду с самоорганизацией частиц, образующихся в пленкообразующей системе при созревании, равновесие химических реакций (1.16) смещается в сторону образования $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и NH_4Cl .



В этом случае процессы происходят на поверхности образца.

На рисунке 2.21 показана морфология поверхности пленок, осажденных из пленкообразующей системы с $\text{pH} = 1,46$.

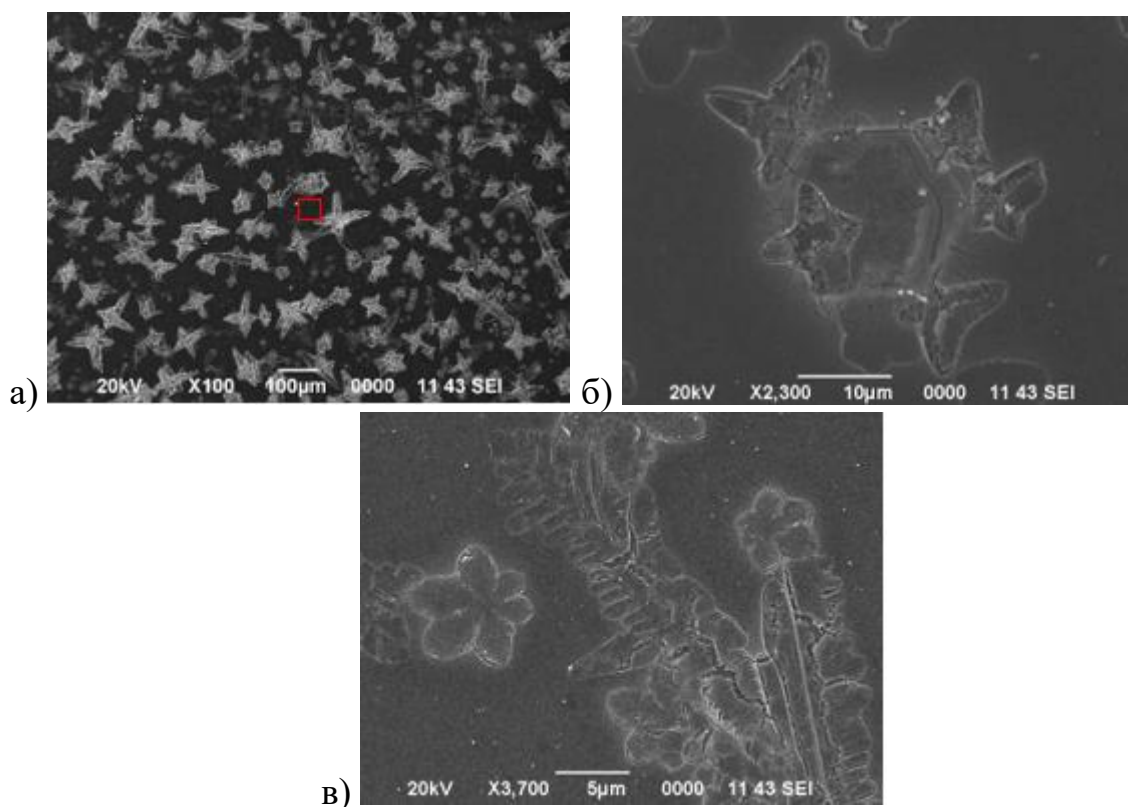


Рисунок 2.21 – Морфология поверхности пленок, полученных из пленкообразующей системы с $\text{pH} = 1,46$. (а) увеличение $\times 100$, (б) морфология больших кластеров, (в) морфология поверхности между крупными кластерными структурами (область отмечена красным квадратом).

На рисунке 2.21 (а) показано резкое увеличение крестообразных структур, связанное с увеличением pH до 1,46. В этом случае распределение структур по

поверхности неравномерное, что связано с многослойностью пленок. Кластеры, образованные во время осаждения первого слоя, являются точками роста более крупных кластеров во втором слое (рисунок 2.21 (б)). Наряду с этим между большими кластерами образуются самоорганизующиеся структуры (рисунок 2.21 (в)).

На рисунке 2.22 показана морфология поверхности пленок, полученных из пленкообразующей системы с $\text{pH} = 1,47$, $\text{pH} = 1,49$, $\text{pH} = 1,51$ и $\text{pH} = 1,53$.

Изменение кислотности до $\text{pH} = 1,47$ приводит к образованию структур с наибольшими размерами 217,91 мкм на 110,52 мкм (рисунок 2.22 (а)). Дальнейшее повышение pH приводит к образованию структур длиной до 442,40 мкм. В этих условиях ($\text{pH} = 1,49$) максимальное количество кластерных структур наблюдается на поверхности образца (рисунок 2.22 (б)).

Увеличение водородного индекса до $\text{pH} = 1,51$ и 1,53 приводит к уменьшению размеров кластерных структур и их образованию в виде квадратов (рисунок 2.22 (в)).

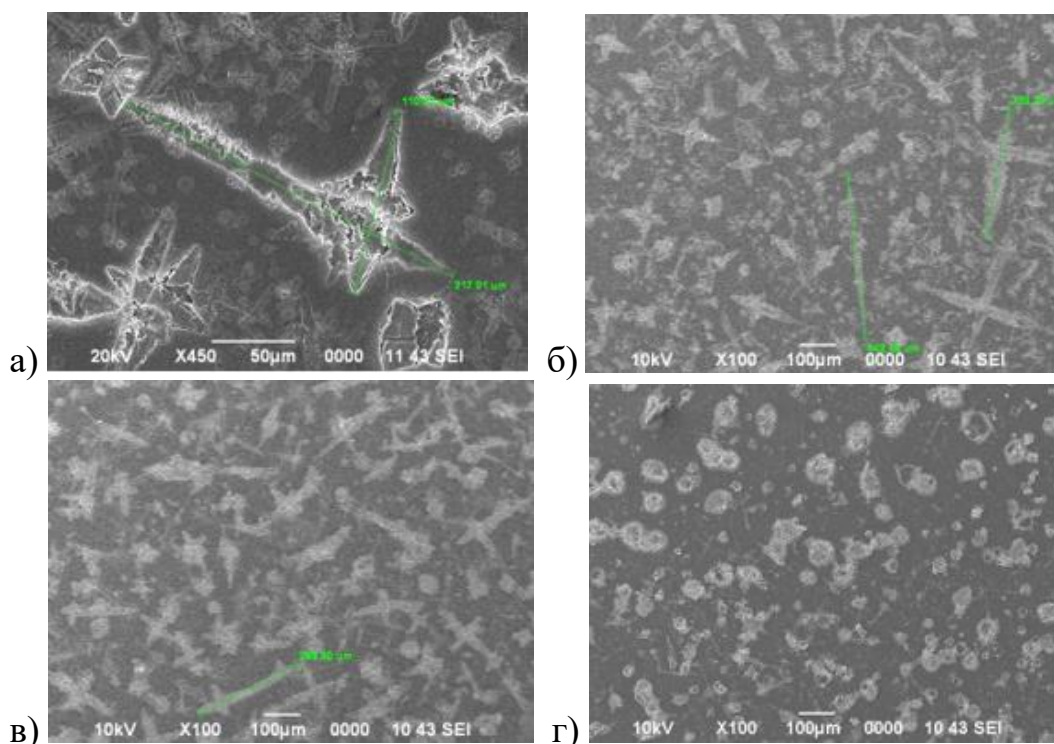


Рисунок 2.22 – Морфология поверхности пленок, осажденных из пленкообразующей системы с $\text{pH} 1,47$ (а), 1,49 (б), 1,51 (в), 1,53 (г).

При $\text{pH} = 1,53$ преобладают квадратные кластеры, что связано с образованием частиц NH_4Cl по реакции 1.15, которые имеют кубическую элементарную ячейку (рисунок 2.20 (б)).

Частицы NH_4Cl , образующиеся в объеме пленкообразующей системы, фиксируются в гелеобразной структуре пленки, подобно частицам SnO_2 , показанным на рисунке 2.18. Однако отжиг пленок при $400\text{ }^\circ\text{C}$, который необходим для закрепления слоя и перехода гелеобразной структуры $\text{Sn}(\text{OH})_4$ в

ксерогель SnO_2 разлагает кубическую модификацию NH_4Cl на летучие соединения по реакции:



Переход из твердого состояния в газообразное сопровождается резким увеличением объема, что приводит к частичному разрушению пленки.

pH образования гидроксида олова ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) равен 2. Когда pH пленкообразующей системы приближается к 2, скорость зародышеобразования также увеличивается. В случае pH выше 1,49 зародыши начинают формироваться уже в объеме раствора, а не на поверхности подложки. Образование гидроксида олова при осаждении пленкообразующей системы приводит к образованию отдельных крупных структур.

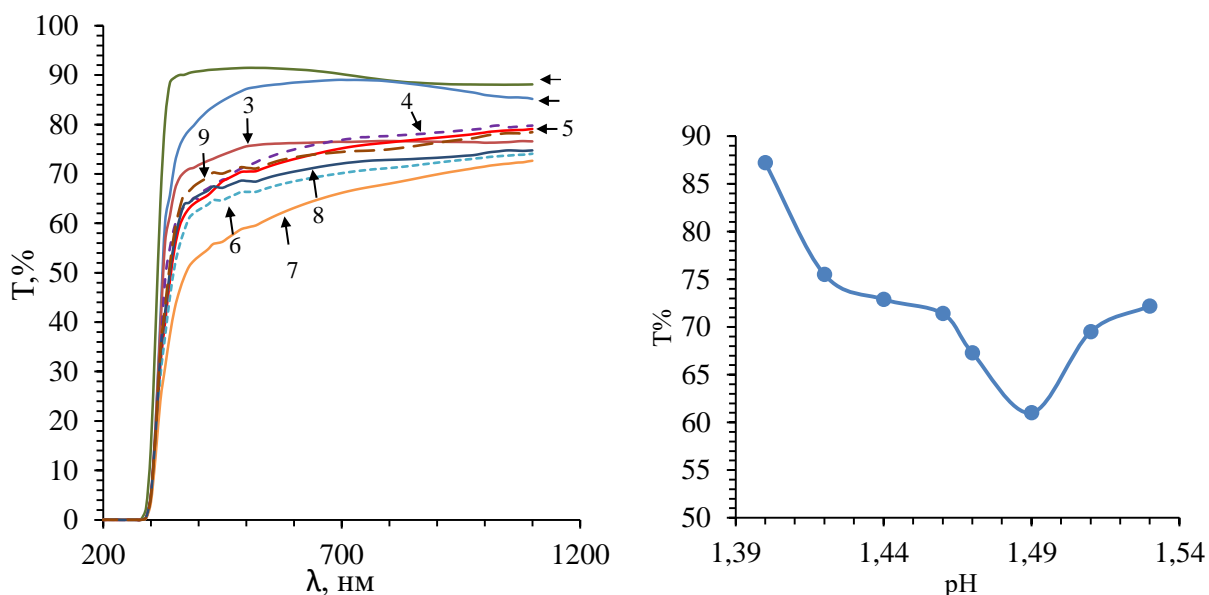
В случае pH = 1,40 образование гидроксида олова происходит в тонком слое пленкообразующей системы на поверхности стеклянной подложки. Это связано с испарением части растворителя и HCl (образовавшемся в ходе растворения SnCl_4 в этаноле) при взаимодействии с H_2O из воздуха. Кристаллизация останавливается на стадии зародышеобразования.

2.3.2. Оптические свойства пленок

На рисунке 2.23 представлены спектры пропускания тонких пленок оксида олова после нанесения четырех слоев раствора, концентрация ионов олова 0,11 моль / л, с добавлением различных количеств водного раствора аммиака (0,2 мл; 0,4 мл; 0,8 мл; 1,2 мл; 1,6 мл; 2,0 мл; 2,4 мл). Для сравнения прозрачности полученных образцов представлен спектр пропускания стеклянной подложки (кривая 1).

На рисунке 2.23 (а) показано, что пленки с pH пленкообразующей системы 1,40 имеют прозрачность 85-90%. По мере увеличения pH пленкообразующей системы прозрачность пленок уменьшается. Это связано с рассеянием электромагнитного излучения на неровностях поверхности. Спектры пропускания пленок, полученных из системы SnCl_4 / EtOH с pH = 1.51 и pH = 1.53, выше, чем у пленок с pH = 1.49, что коррелирует с изменением морфологии их поверхности.

На рисунке 2.23 (б) представлена зависимость коэффициента пропускания от уровня pH пленкообразующей системы исследуемых пленок в видимом диапазоне (400-700 нм). Видно, что изменение прозрачности пленок с увеличением pH пленкообразующей системы имеет нелинейный вид. Минимум прозрачности наблюдается при pH = 1,49, соответствующем 61%.



1) стеклянная подложка; 2) pH = 1,40; 3) pH = 1,42; 4) pH = 1,44; 5) pH = 1,46; 6) pH = 1,47; 7) pH = 1,49; 8) pH = 1,51; 9) pH = 1,53.

(а) спектры пропускания (б) зависимость пропускания в видимом диапазоне (400-700 нм) от pH

Рисунок 2.23 – Спектры пропускания тонких пленок оксида олова.

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась по краю фундаментального поглощения [128], по спектрам пропускания в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$. При этом проводилась экстраполяция линейного участка на ось $h\nu$. Результаты расчета представлены на рисунке 2.24.

Ширина запрещенной зоны стеклянной подложки $E_g = 4,12 \pm 0,005$ эВ (на графике не показана). Результаты расчета ширины запрещенной зоны пленки SnO_2 представлены в таблице 2.7.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок SnO_2 больше фундаментальной $E_g = 3.6$ эВ (таблица 2.7) [110, 129, 130]. Это уширение объясняется эффектом Бурштейна - Мосса [33]. На коротких волнах (высоких энергиях) межзонные переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости ограничивают пропускание. Частично заполненная зона проводимости, отделенная от остальной зоны дополнительной щелью, образуется за счет сильной гибридизации 5s-состояний Sn.

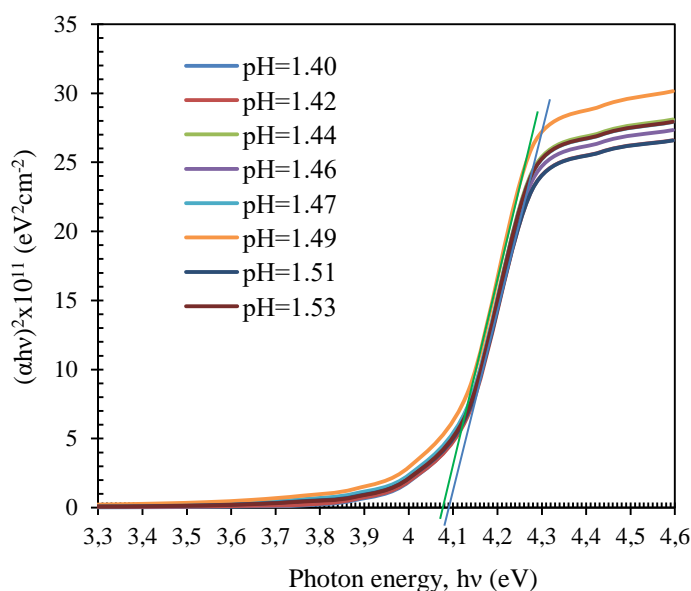


Рисунок 2.24 – $(\alpha h\nu)^2$ в зависимости от $h\nu$

Таблица 2.7 - Оптическая ширина запрещенной зоны и сдвиг Бурштейна-Мосса

Кислотность пленкообразующей системы	$E_{g\text{оптическая}}$ eV	ΔE_g^{BM} eV
1,40	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$
1,42	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$
1,44	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$
1,46	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$
1,47	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$
1,49	$4,08 \pm 0,005$	$0,48 \pm 0,005$
1,51	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$
1,53	$4,09 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,005$

Расщепление зоны проводимости способствует снижению оптической адсорбции за счет переходов между ее уровнями. Сильная дисперсия s-уровня зоны проводимости, характерная для большинства прозрачных проводящих оксидов, приводит к смещению края оптического поглощения в сторону более высоких энергий с увеличением концентрации носителей заряда [131-134]. Заполнение дисперсной зоны проводимости приводит к увеличению энергии, которая необходима, чтобы осуществить переход электрона в зону проводимости из валентной зоны (рисунок 2.25).

У оптической запрещенной зоны расширение за счет заполнения зоны проводимости (ΔE_g^{BM}) представляет собой разницу между оптической запрещенной зоной (E_0) и шириной запрещенной зоны (E_g), как показано на рисунке 2.25.

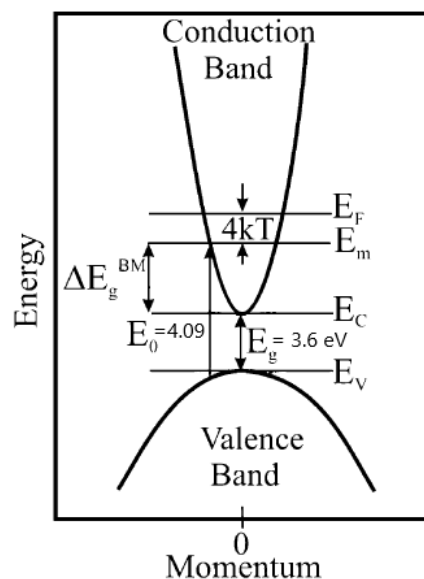


Рисунок 2.25 – Диаграмма расширения оптической запрещенной зоны из-за эффекта Бурштейна-Мосса. E_g - основная запрещенная зона, а E_0 - оптическая запрещенная зона.

Зависимость концентрации заряда от изменения оптической ширины запрещенной зоны выражается следующим образом [135]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n^{2/3}, \quad 2.20$$

где h - постоянная Планка, m^* - эффективная масса носителя (электрона) в зоне проводимости, n - количество носителей заряда.

Расширение оптической запрещенной зоны увеличивает концентрацию носителей заряда. Следовательно, пленки содержат избыточные (помимо собственных) свободные носители заряда. Их дополнительными источниками могут быть ионы растворителей и побочные результаты реакций (H^+ , Cl^- , OH^- , $C_2H_5^+$, NH_4^+).

На рисунке 2.26 и в таблице 2.8 показаны результаты элементного анализа.

Как видно из рисунка 2.26 и таблицы 2.8, наблюдается присутствие атомов кремния из стеклянной подложки и присутствие атомов олова, кислорода и хлора.

Таким образом, было обнаружено, что ионы хлора являются дополнительными источниками носителей заряда. Их присутствие в пленках в виде примесей подтверждено элементным анализом.

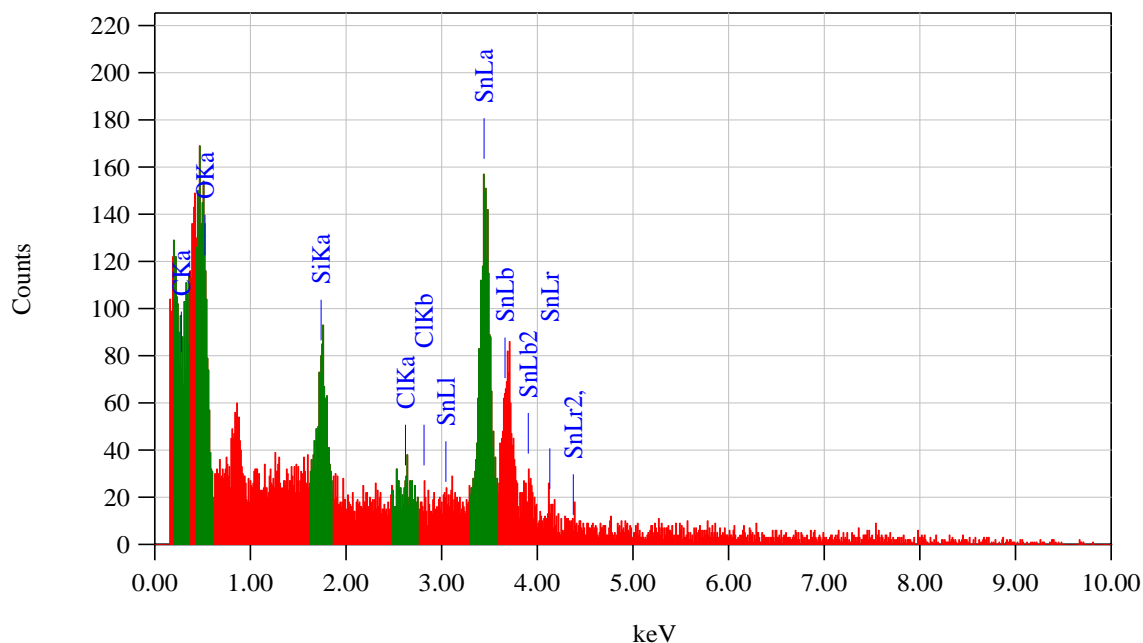


Рисунок 2.26 – Элементный анализ пленки без добавок.

Таблица 2.8 – Элементный анализ пленки.

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%
C		0			0
O	0.525	3.97	352.09	0.03	20.62
Si	1.739	4.66	462.55	0.06	13.77
Cl	2.621	1.03	70.40	0.33	2.42
Sn	3.443	90.33	1585.18	0.02	63.19
Total		100.00			100.00

2.3.3. Исследование электрофизических свойств пленок.

Выше было показано, что помимо собственных носителей заряда, связанных с изменением стехиометрического состава [136], проводимость пленок обусловлена наличием примесных ионов хлора. Для определения энергии активации донорных уровней было исследовано изменение проводимости с увеличением температуры пленки.

Проводимость полупроводников экспоненциально возрастает с увеличением температуры в соответствии с уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta W/2kT}, \quad 2.21$$

где σ - проводимость, ΔW - энергия активации, k - постоянная Больцмана, T - температура в Кельвинах.

На рисунке 2.27 представлена зависимость от обратной температуры натурального логарифма проводимости.

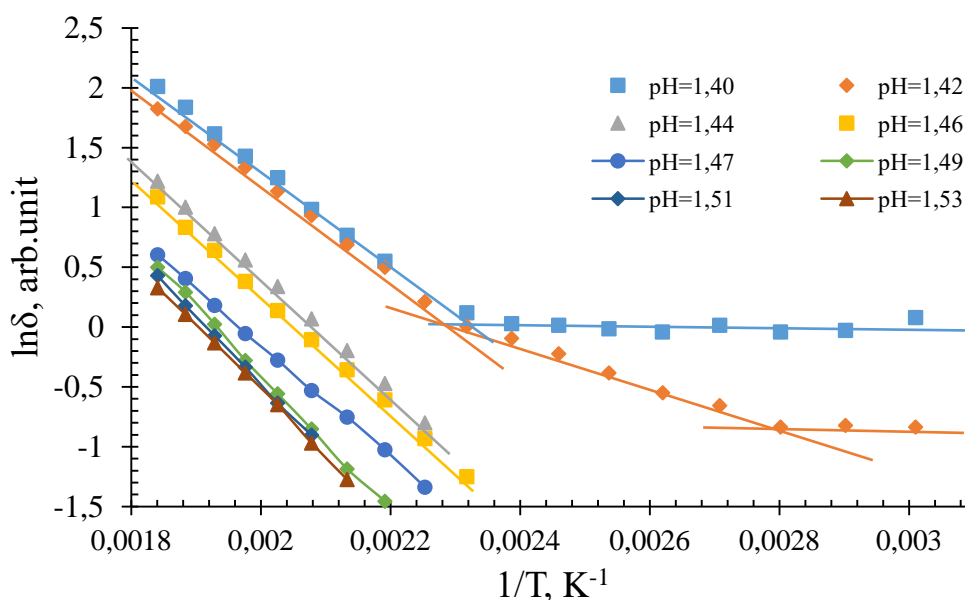


Рисунок 2.27 – Натуральный логарифм удельной электропроводности в зависимости от обратной температуры.

Две области наблюдаются при кислотности пленкообразующей системы $\text{pH} = 1,40$. Первый находится в диапазоне температур от комнатной до 160°C ($1/T$ от $0,0034 \text{ K}^{-1}$ до $0,0023 \text{ K}^{-1}$) с энергией активации донорных уровней $0,014 \pm 0,001$ эВ. Второй - в интервале температур выше 160°C с энергией активации донорных уровней $0,697 \pm 0,006$ эВ. При кислотности пленкообразующей системы $\text{pH} = 1,42$ в интервале температур от комнатной до 160°C наблюдаются две области с энергией активации $0,014 \pm 0,001$ эВ и $0,242 \pm 0,002$ эВ. Это связано с образованием кластерных структур в пленке, описанной ранее. Расчеты энергии активации примесных уровней для остальных образцов приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Результаты расчетов энергии активации донорных уровней.

pH	$\text{tg}\alpha$	$\Delta E \cdot 10^{-19}$, Дж	ΔE , eV
1,4	4040 ± 33	$1,1151 \pm 0,0091$	$0,697 \pm 0,006$
1,42	4040 ± 33	$1,1151 \pm 0,0091$	$0,697 \pm 0,006$
1,44	4918 ± 57	$1,3576 \pm 0,0158$	$0,848 \pm 0,010$
1,46	4918 ± 57	$1,3576 \pm 0,0158$	$0,848 \pm 0,010$
1,47	4827 ± 57	$1,3323 \pm 0,0156$	$0,833 \pm 0,010$
1,49	5883 ± 70	$1,6237 \pm 0,0195$	$1,015 \pm 0,012$
1,51	5634 ± 64	$1,5552 \pm 0,0178$	$0,972 \pm 0,011$
1,53	5480 ± 61	$1,5125 \pm 0,0170$	$0,945 \pm 0,010$

Таблица 2.9 показывает, что энергия активации уровней примесей увеличивается с увеличением pH до $\text{pH} = 1,49$, а затем уменьшается. Связь между pH пленкообразующей системы и ΔE пленок связана с образованием различных пленочных структур. Чем крупнее и разнообразнее структурные элементы пленок, тем больше ΔE из-за уменьшения длины свободного пробега носителей заряда.

Таким образом:

Процессы фазообразования происходят на поверхности стеклянной подложки, в пленках из систем без добавления водного раствора аммиака, после испарения части влаги из системы $\text{SnCl}_4/\text{этанол}$. Водяной пар из воздуха участвует в гидролизе тетрахлорида олова и образовании гидроксида олова. Обнаружен рост поверхностных структур, корреляция между которыми устойчива, при повышении pH в диапазоне от 1,4 до 1,49. Пропускание пленок снижается до минимума при $\text{pH} = 1,49$. При дальнейшем изменении кислотности от 1,51 до 1,53 преобладают кластеры квадратной формы. Это связано с образованием в объеме пленкообразующей системы частиц NH_4Cl , которые разлагаются при нагревании выше $337,6^\circ\text{C}$. Доказано, что с увеличением концентрации NH_4OH в растворе увеличивается скорость коагуляции частиц и размер кластерных структур. Переход от поверхностного формирования структуры к объемному происходит при $\text{pH} = 1,49$. Ширина запрещенной зоны образцов больше фундаментального значения, что связано с увеличением концентрации свободных носителей заряда. Ионы хлора являются дополнительными источниками носителей заряда. Энергия активации примесных уровней повышается при увеличении pH до 1,49, затем снижается. Это связано с изменением длины свободного пробега носителей заряда.

Выводы по разделу

Было изучено влияние лиофильности и лиофобности пленкообразующей системы на свойства пленок оксида олова.

Получены пленки оксида олова, легированные ионами фтора (FTO). Доказано наличие в составе пленок ионов фтора в качестве дополнительных источников свободных носителей заряда (система $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$).

Обнаружено, что добавление фторирующего агента (NH_4F) в пленкообразующую систему, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы, не приводит к увеличению удельной проводимости пленок. Поскольку фторид аммония выкристаллизовывается в виде отдельной фазы и разлагается на летучие соединения, образуя пустоты в пленке, уменьшающие длину свободного пробега носителей заряда.

Установлено, что добавление NH_4F в $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ приводит к изменению водородного показателя пленкообразующей системы. В результате в пленке формируются дендритные структуры, увеличивающие удельную поверхность пленки. При этом увеличивается количество адсорбционно-десорбционных центров на поверхности пленок, приводящие к увеличению чувствительности к парам этанола.

К аналогичным результатам по чувствительности к парам этанола можно прийти, изменяя водородный показатель добавлением в $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ водного раствора аммиака. Что экономически более выгодно, чем добавление NH_4F .

В результате, можно сделать заключение, что ионы фтора не влияют на чувствительность пленок к парам этанола.

Более того, свойства (коэффициент пропускания, поверхностное сопротивление, чувствительность к парам этанола) пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ более стабильны при длительном температурном воздействии, чем пленок, полученных из остальных изученных пленкообразующих систем.

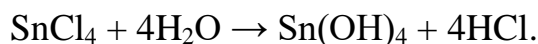
При повышении pH в диапазоне от 1,4 до 1,49 обнаружен рост поверхностных структур, корреляция между которыми устойчива. Пропускание пленок снижается до минимума при $\text{pH} = 1,49$. При дальнейшем изменении кислотности от 1,51 до 1,53 преобладают кластеры квадратной формы. Это связано с образованием в объеме пленкообразующей системы частиц NH_4Cl , которые разлагаются при нагревании выше $337,6^\circ\text{C}$. Доказано, что с увеличением концентрации NH_4OH в растворе увеличивается скорость коагуляции частиц и размер кластерных структур. Переход от поверхностного формирования структуры к объемному происходит при $\text{pH} = 1,49$. Ширина запрещенной зоны образцов больше фундаментального значения, что связано с увеличением концентрации свободных носителей заряда. Ионы хлора являются дополнительными источниками носителей заряда. Энергия активации примесных уровней повышается при увеличении pH до 1,49, затем снижается. Это связано с изменением длины свободного пробега носителей заряда.

3. МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ СИГНАЛ-ШУМ

В ходе исследования выяснилось, что стандартный анализ кристаллографических плоскостей исследуемых образцов практически невозможен из-за высокого уровня шума и отрицательного влияния фонового сигнала от стеклянной подложки.

Решение проблемы нужно разделить на две части: удаление фона и увеличение отношения сигнал / шум. Удаление фона аморфной подложки - довольно сложная задача, так как уровень фона в некоторых частях спектра в несколько раз превышает уровень сигнала. Поэтому решение последующих задач зависит от правильного решения этой проблемы.

Образцы готовились из систем на водной основе для ускорения процессов образования $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Процесс гидролиза SnCl_4 приводит к образованию гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_4$, имеющего гелеобразную структуру:



Полученный гель наносили на стеклянные подложки методом капания. Средняя толщина слоя составляла $50,2 \pm 7,6$ нм. Затем каждый из образцов отжигался при различных температурах (от 50 до 400 °С) в муфельной печи в течение 1 часа.

Во время отжига $\text{Sn}(\text{OH})_4$ разлагается с образованием воды и диоксида олова:



Особенности формирования кристаллических структур можно рассматривать в зависимости от технологических условий «конкуренции» этих двух процессов [127].

Гидроксид олова имеет аморфную структуру. Образование SnO_2 можно обнаружить на основе кристаллографического исследования образца.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-6. Он измеряет интенсивность X в зависимости от направления (двойной угол рассеяния 2θ) дифрагированных рентгеновских лучей на кристаллической решетке образца.

На рисунке 3.1 показан спектр экспериментального образца при температуре отжига 250 °С.

Интервал измерения спектра $2\theta = 23 \div 90$ градусов. Количество каналов измерения спектра $k = 6700$. Шаг изменения спектра 0,01 градуса.

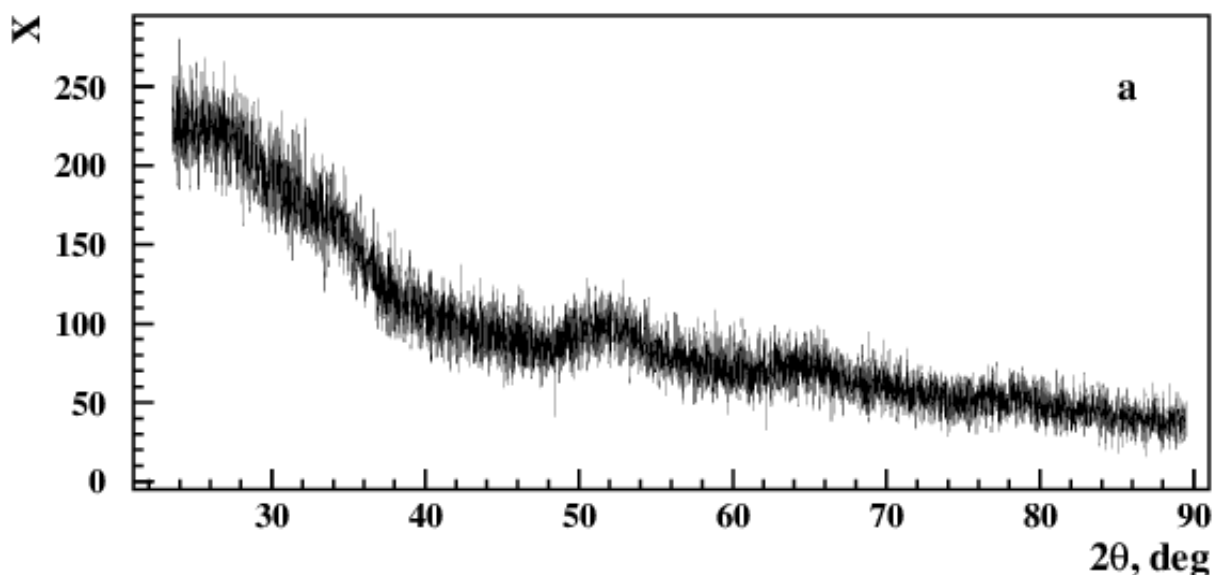


Рисунок 3.1 – Спектр рентгеновской дифракции образца, отожженного при 250 ° С.

К сожалению, как видно из рисунка 3.1, анализ кристаллографических плоскостей исследуемого образца практически невозможен из-за высокого уровня шума и огромного фонового сигнала от стеклянной подложки.

Чтобы решить эту проблему, мы применили метод, основанный на накоплении сигнала и шума вдоль спектра (ASAS).

3.1 Метод накопления сигнала и шума вдоль спектра

Метод ASAS эффективен и прост в использовании. Чтобы понять отличительные особенности метода, сравним его с популярным методом, основанным на накоплении спектра с использованием N идентичных измерений спектра образца и N идентичных измерений спектра фона [89, 90].

Спектр для N идентичных измерений накапливается следующим образом. Спектр каждого измерения состоит из k каналов записи спектра. При накоплении спектра значения записи спектра в первом канале спектра первого измерения добавляются к значениям первых каналов всех остальных (до N) измерений. Второй канал спектра первого измерения добавляется ко второму каналу всех остальных (до N) измерений. И так далее: каждый i -й канал ($1 \leq i \leq k$) первого измерения добавляется к i -му каналу всех остальных (до N) измерений. Если расположить спектры (идентичных измерений) один под другим, то накопление спектров будет производиться вертикально.

Метод позволяет правильно удалить фон и улучшить отношение сигнал / шум. Недостатком метода вертикального накопления является длительное время, необходимое для измерения спектров.

ASAS устраняет этот недостаток, сохраняя при этом все преимущества метода накопления спектра с несколькими измерениями.

В подходе ASAS спектр накапливается не по вертикали, а по горизонтали - на основе накопления сигнала вдоль спектра по $(2L + 1)$ каналам на основе одного измерения спектра образца (подложка с нанообъектами) и одного измерения фонового спектра (пустая подложка). К каждому i -му каналу измерения спектра ($1 + L \leq i \leq kL$) добавляется $(i-1)$ -й, $(i-2)$ -й и т. Д. (До (iL) -го) слева i -го канала и с $(i + 1)$ -м, $(i + 2)$ -м и т.д. (до $(i + L)$ -го) справа от i -го канала. Таким образом, каждый i -й канал накапливается по $(2L + 1)$ каналам (L каналов слева от i -го канала, L каналов справа от i -го канала плюс сам i -й канал):

$$A_i = \frac{1}{(2L+1)} \sum_{j=i-L}^{i+L} S_j. \quad (3.1)$$

где S - исходный спектр, A - накопленный спектр, L - длина накопления.

Поскольку шум является статистически случайным, накопление $(2L + 1)$ каналов с использованием уравнения (1) снижает интенсивность шума в $\sqrt{(2L + 1)}$ раз.

3.1.1. Удаление фона

Пустую подложку анализировали так же, как и образец: подложку отжигали в муфельной печи в течение 1 часа и измеряли на дифрактометре ДРОН-6. Интервал измерения спектра $2\theta = 23 \div 90$ градусов. Количество каналов измерения спектра $k = 6700$. Шаг изменения спектра $0,01$ градуса.

На рисунке 3.2 показан спектр пустой подложки, отожженной при температуре 250°C .

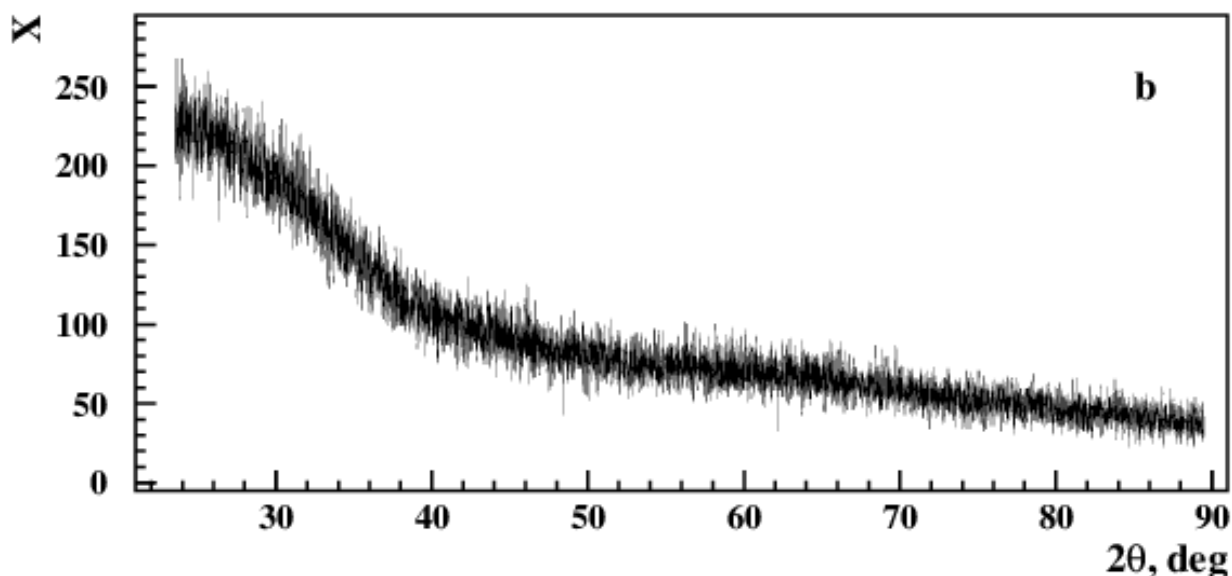
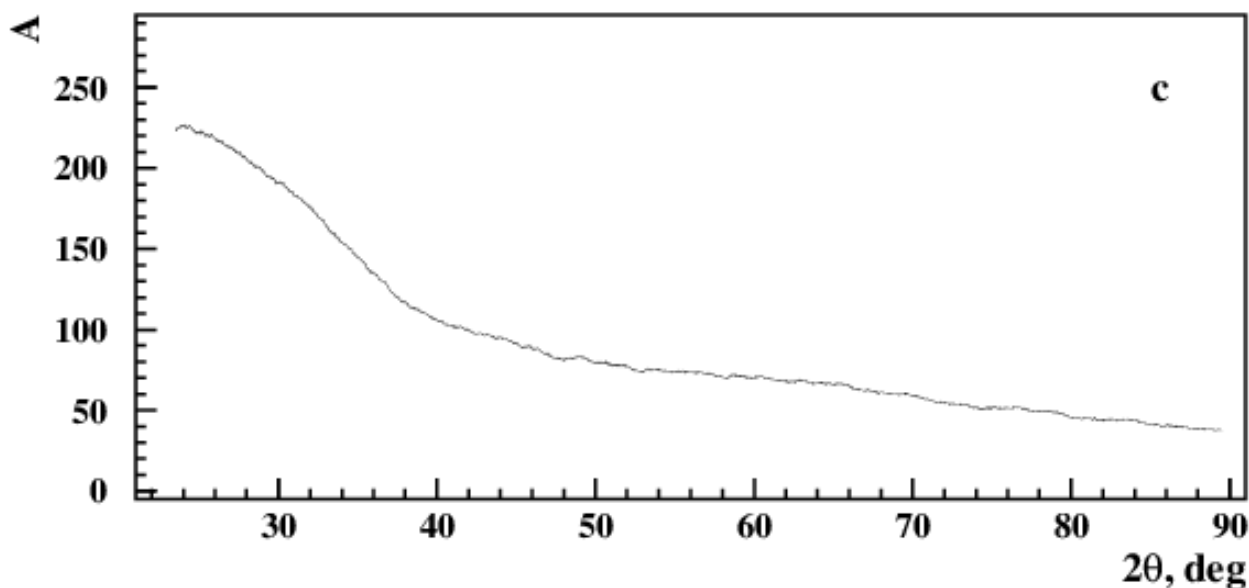


Рисунок 3.2 – Спектр дифракции рентгеновских лучей от пустой стеклянной подложки, отожженной при 250°C

Как видно из рисунка 3.2, фон от аморфной подложки неравномерный. Амплитуда фона при $2\theta = 25^\circ$ в пять раз больше, чем при $2\theta = 85^\circ$. Следовательно, использование различного рода приспособлений, поправок, калибровок, нормировок, приближений и т. д., Применяемых в других подходах [13,14] для вычитания спектра пустой подложки из спектра образца на подложке, может привести к непредвиденным искажениям спектра.

Для уменьшения шума спектр пустой подложки накапливался по $(2L + 1)$ каналам по правилу (1) с параметром $L = 50$. На рисунке 3.3 показан накопленный спектр. Параметр $L = 50$ соответствует $2\theta = 0,5^\circ$.



Рисунке 3.3 – Накопленный спектр пустой стеклянной подложки, отожженной при 250°C .

Даже визуально при сравнении рисунке 3.2 и рисунке 3.3 наблюдается значительное уменьшение шума. Спектр на рисунке 3.3 выглядит почти гладкой кривой.

Для количественной оценки эффективности метода ASAS было вычислено среднеквадратичное значение (RMS) σ , которое характеризует статистические ошибки.

В каждом i -м канале спектра RMS вычисляется по $(2L + 1)$ каналам (L каналов слева от i -го канала, L каналов справа от i -го канала, плюс i -й канал), используя уравнение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \langle X \rangle)^2}{(2L + 1)}}$$

где $\langle X \rangle$ - среднее значение спектра X_i по $(2L + 1)$ каналам. Подробнее о выборе L будет рассказано в разделе 3.2.

Результаты расчета σ для «сырого» спектра (рисунок 3.2) и накопленного «чистого» спектра (рисунок 3.3) показаны на рисунке 3.4.

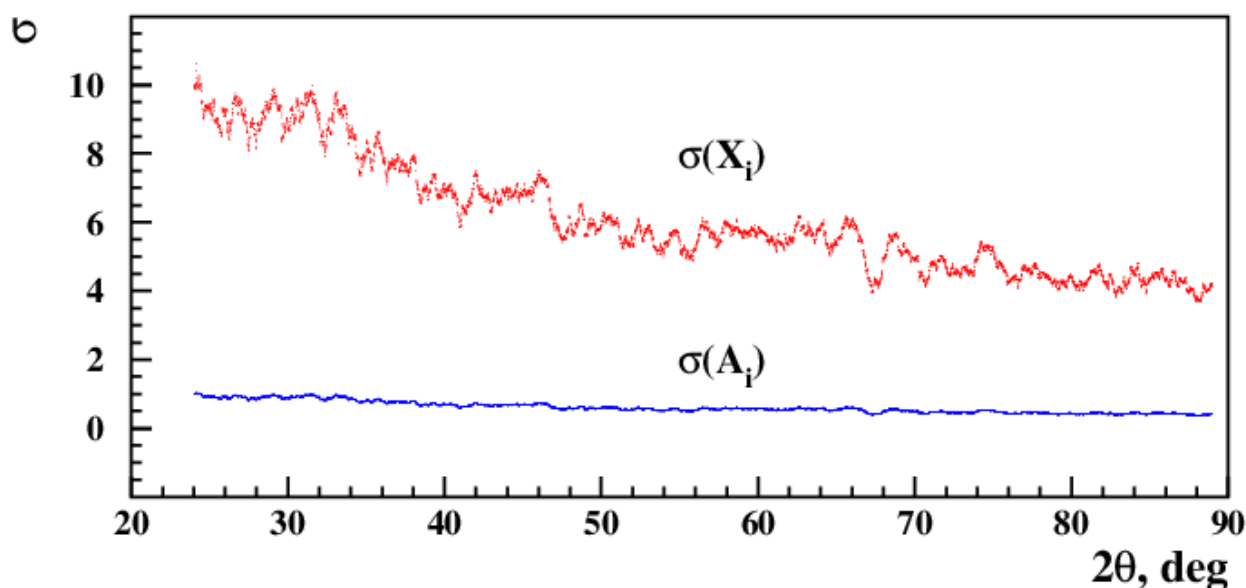


Рисунок 3.4 – Среднеквадратичное значение для начального и накопленного спектров, показанных на рисунках 3.2 и 3.3.

Как видно из рисунка 3.4, среднеквадратичное значение исходного спектра непостоянно. При малых значениях 2θ значения $\sigma(X_i)$ примерно в два раза выше, чем при больших 2θ . Например, $\sigma(X_i) \sim 10$ при $2\theta = 25^\circ$ и $\sigma(X_i) \sim 4$ при $2\theta = 85^\circ$. Для накопленного спектра поведение $\sigma(A_i)$ аналогично этому. Но среднеквадратичное значение примерно в 10 раз ниже: $\sigma(A_i) \sim 1$ при $2\theta = 25^\circ$ и $\sigma(A_i) \sim 0,4$ при $2\theta = 85^\circ$.

Таким образом, при таком способе накопления шум уменьшается в $(2L + 1) \sim 10$ раз (при $L = 50$).

3.1.2 Извлечение сигнала

Снижение шума осуществляется путем накопления спектра образца (рисунок 3.1) в соответствии с правилом (3.1) с тем же параметром $L = 50$. Затем из накопленного спектра образца вычитаем накопленный спектр пустой подложки, показанной на рисунке 3.3.

На рисунке 3.5 показан накопленный спектр образца до и после вычитания фона подложки.

Как видно из рисунка 3.5б, детектируются сигналы кристаллографических плоскостей SnO_2 (110), SnO_2 (101), SnO_2 (211), SnO_2 (112) и SnO_2 (321). Фон перемещается правильно, хотя амплитуда фона в некоторой области спектра значительно превышает амплитуду сигнала. Например, максимум SnO_2 (110) в 30 раз меньше фоновой амплитуды.

Таким образом, метод преобразует исходный спектр (рисунок 3.1), который не может быть проанализирован, в информативный спектр, показанный на рисунке 3.5б.

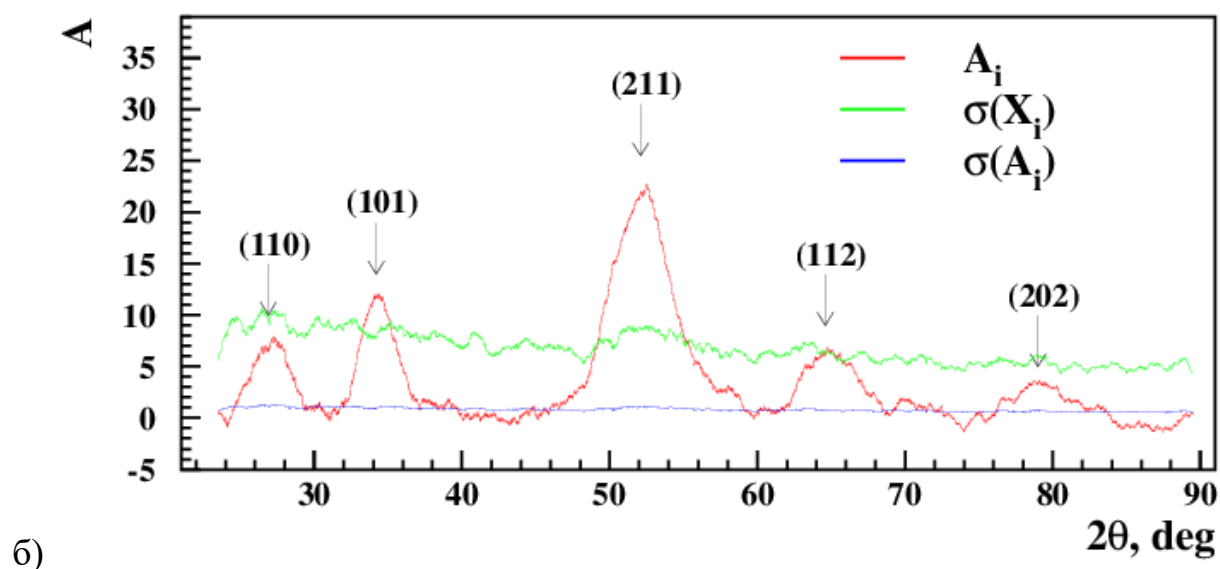
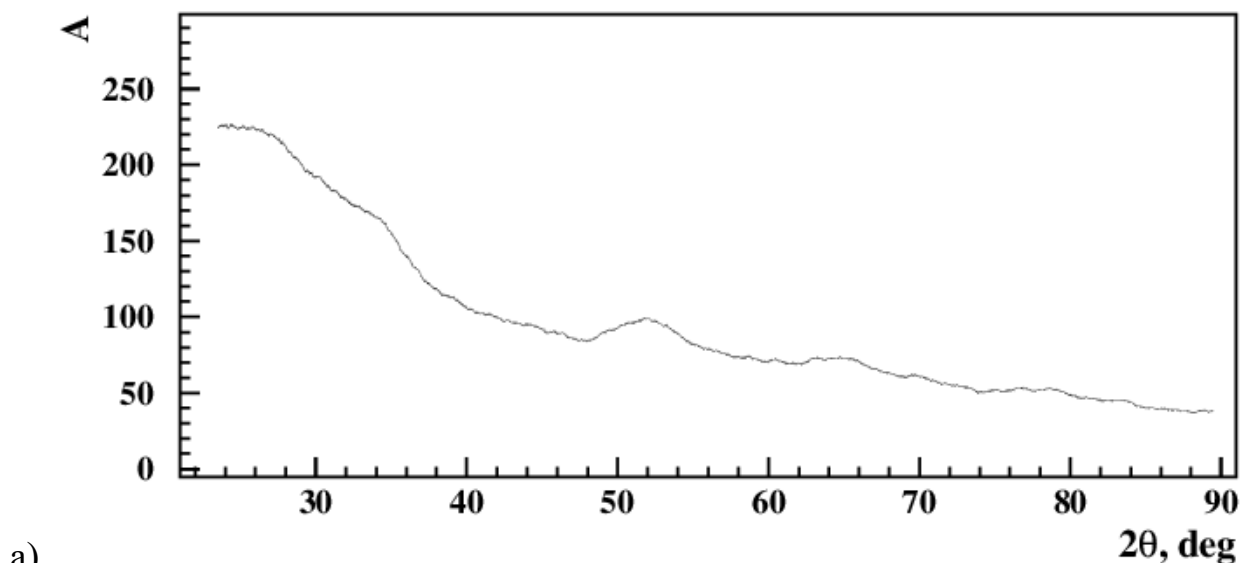


Рисунок 3.5 – Накопленный спектр образца, отожженного при 250 °С до (а) и после (б) вычитания фона подложки. $\sigma(X_i)$ и $\sigma(A_i)$ - среднеквадратичные значения начального и накопленного спектра соответственно.

В заключение этого раздела давайте еще раз отметим важное отличие (преимущества) подхода ASAS от других методов, которые используют различные виды адаптации, корректировки, калибровки, нормализации, аппроксимации и т. д.

«Чистый» спектр, показанный на рисунке 3.5б, является результатом вычитания накопленного спектра подложки (рисунок 3.3) из накопленного

«сырого» спектра образца (рисунок 3.5а). Из рисунков 3.3 и 3.5а ясно видно, что оба спектра (образца и подложки) имеют одинаковый порядок величины. Вычесть два почти равных спектра - очень сложная задача. Даже при очень малых относительных ошибках обоих этих спектров относительная ошибка разности может быть очень большой. В связи с этим любые подходы, основанные на подгонке флуктуирующего спектра к определенной функциональной зависимости, могут существенно исказить форму реконструированного (извлеченного из шума и фона) сигнала.

Подход ASAS не использует никаких процедур настройки для снижения шума. Погрешности как в спектре образца, так и в спектре подложки уменьшаются за счет накопления самого спектра.

Чтобы понять точность определения накопленных спектров, на рисунке 3.5б в дополнение к восстановленному спектру мы наложили среднеквадратичное значение этого спектра до и после накопления. Отображение ошибок на графике спектра часто используется для визуальной оценки точности восстановленного спектра [137,138]. Как видно из рисунка 3.5 б, $\sigma(A_i)$ значительно меньше амплитуды сигнала. Для всех пяти сигналов их амплитуды больше $3\sigma(A_i)$. Среднеквадратичные значения накопленного спектра в ~ 10 раз ниже исходного.

Как видно из рисунка 3.5б, результат вычитания (спектр на рисунке 3.3 из спектра на рисунке 3.5а) может быть отрицательным. Это может быть связано с шумом, некоторыми систематическими ошибками и т. д. Подход ASAS не решает эту проблему, поскольку для этого существуют другие методы. ASAS позволяет нам уточнить положение и форму сигналов. После этого спектр может быть улучшен (при необходимости) стандартными (или другими) методами.

3.2 Моделирование

Для проверки возможных искажений сигнала из-за накопления по спектру был проведен анализ предложенного подхода на основе моделирования спектров.

3.2.1. Реконструкция теоретического спектра

Мы исследовали теоретический спектр X , который в общем случае представляет собой суперпозицию сигнала S , шума D и фона B от подложки:

$$X = c_1 \cdot S + c_2 \cdot D + B \quad (3.2)$$

Коэффициенты c_1 и c_2 определяют начальное отношение сигнал / шум.

В качестве сигнала, имитирующего дифракционные пики, использовалась функция Гаусса:

$$G_j = P \exp \left\{ -\frac{(2\theta_j - 2\theta_0)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (3.3)$$

Моделирование проводилось на основе образца, показанного на рисунке 3.4. Поэтому для моделирования этого сигнала использовались пять функций Гаусса с разными значениями амплитудного коэффициента P , среднего значения $2\theta_0$ и дисперсии σ^2 :

$$S = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 \quad (3.4)$$

Например, для G_3 это были $P = 22,5$, $2\theta_0 = 52,2$ и $\sigma = 1,87$.

Спектр шума рассчитывался как разность между исходным спектром (рисунок 3.2) и накопленным спектром (рисунок 3.3):

$$D_j = X_j - A_j$$

В качестве фона использовалась последовательность, показанная на рисунке 3.3.

На рисунке 3.6 показан смоделированный спектр (2) с коэффициентами $c_1 = 1$ и $c_2 = 1$.

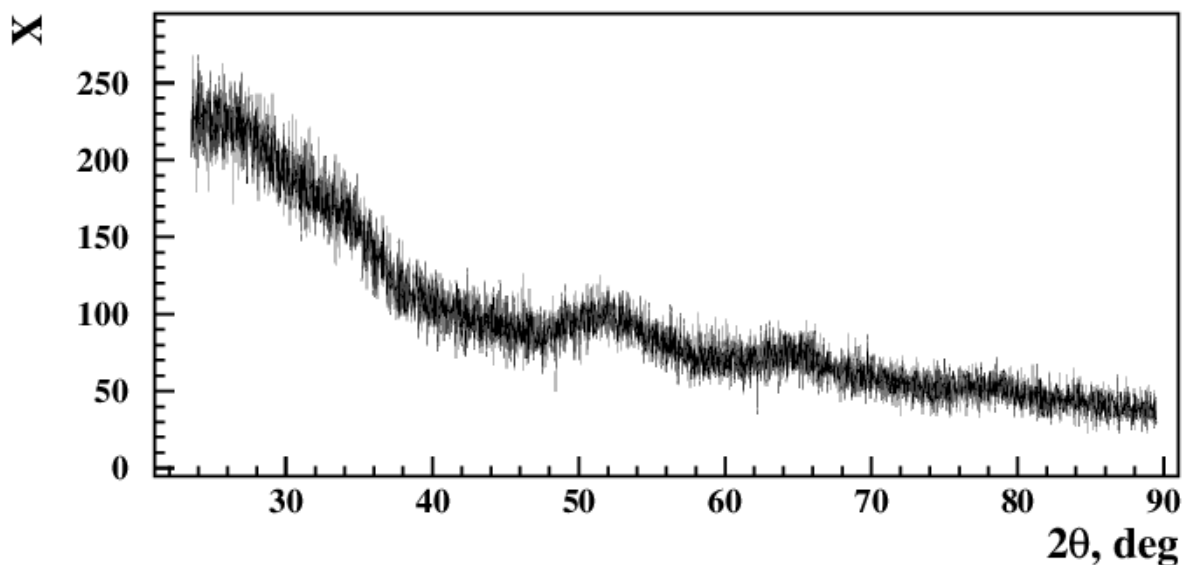


Рисунок 3.6 – Спектр (2) с коэффициентами $c_1 = 1$ и $c_2 = 1$

Далее процедура накопления, описанная в предыдущем разделе, была повторена для смоделированного спектра. На рисунке 3.7 представлены результаты моделирования анализируемого теоретического спектра (2). Для сравнения представлена начальная сигнальная функция (4).

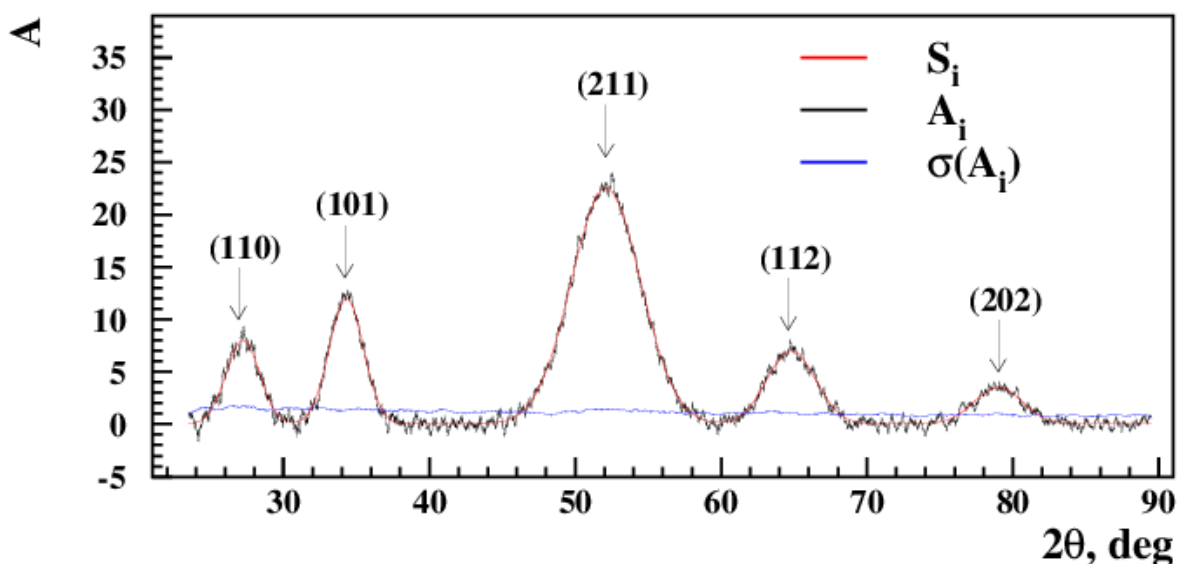


Рисунок 3.7 – Исходный сигнал (4) и накопленный спектр (2) после вычитания фона. $\sigma(A_i)$ - среднеквадратичное значение накопленного спектра.

Как видно из рисунка 3.7, накопленный спектр хорошо совпадает с функцией моделируемого сигнала.

3.2.2. Длина накопления

Чем длиннее выбрана длина накопления, тем большее снижение шума будет достигнуто. Однако большая длина накопления может привести к искажению формы линии. Чтобы понять особенности искажения формы линии, мы исследовали сигнал без шума и накапливали его в соответствии с правилом (3.1).

Мы смоделировали сигналы SnO_2 по результатам наших измерений на ДРОН-6, с теми же параметрами записи спектра: интервал измерения спектра $2\theta = 23 \div 90$ градусов, количество каналов измерения спектра $k = 6700$, спектр шаг изменения $0,01$ градуса. Затем спектр накапливался по спектру с разными значениями L в соответствии с правилом (3.1).

На рисунке 3.8 показан сигнал, соответствующий кристаллографической плоскости SnO_2 (211). Этот сигнал моделировался с помощью функции Гаусса (4.3) с параметрами $P = 22,5$, $2\theta_0 = 52,2^\circ$ и $\sigma = 1,87$.

Как видно из рисунка 3.8, чем больше L , тем больше искажается форма линии. Наиболее значительные искажения обнаруживаются при анализе максимального сигнала. Поэтому для оценки степени искажения сигнала использовалось значение $(B_n - B_0) / B_0$, где B_n - максимальная амплитуда накопленного сигнала с параметром $L = n$; B_0 - максимальная амплитуда исходного (не накопленного) сигнала при $L = 0$.

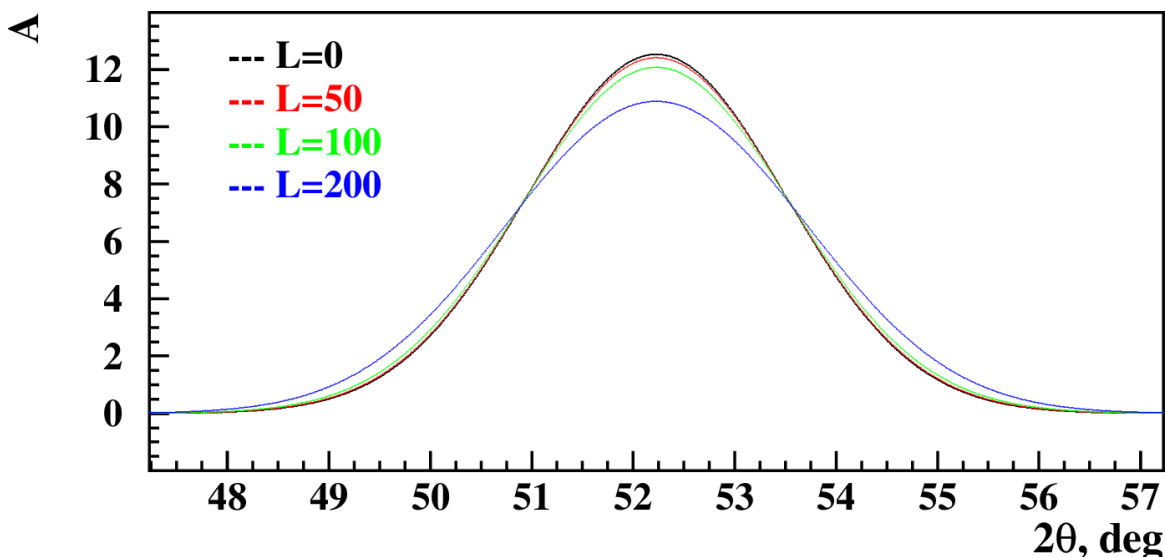


Рисунок 3.8 – Смоделированный сигнал, соответствующий кристаллографической плоскости SnO_2 (211), накопленный вдоль спектра с разными значениями параметра L .

Как видно из рисунка 3.8, чем больше L , тем больше искажается форма линии. Наиболее значительные искажения обнаруживаются при анализе максимального сигнала. Поэтому для оценки степени искажения сигнала использовалось значение $(B_n - B_0) / B_0$, где B_n - максимальная амплитуда накопленного сигнала с параметром $L = n$; B_0 - максимальная амплитуда исходного (не накопленного) сигнала при $L = 0$.

На рисунке 3.9 показана зависимость $(B_n - B_0) / B_0$ от параметра L .

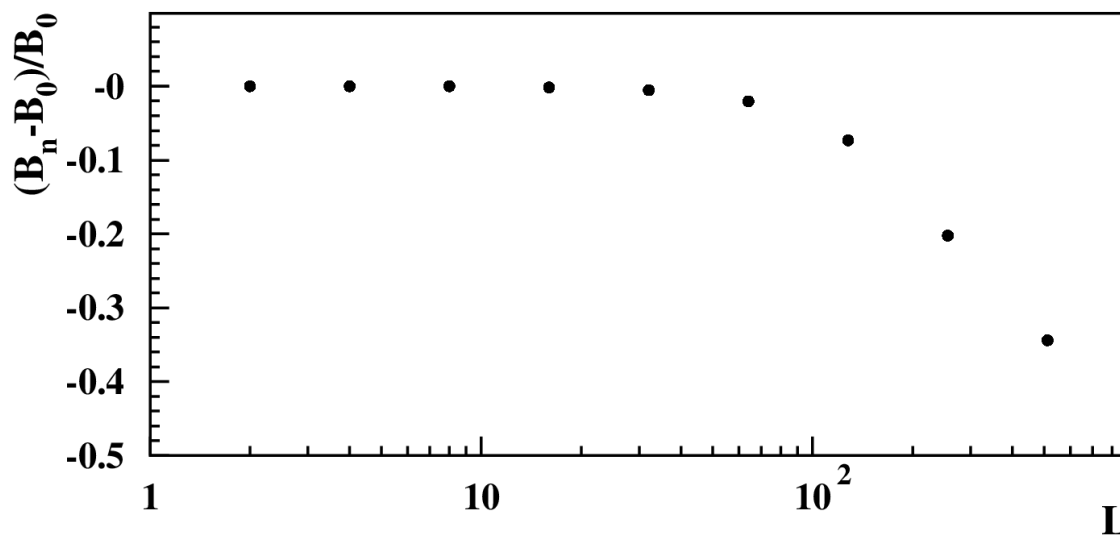


Рисунок 3.9 – Зависимость относительной погрешности в точке максимума сигнала от длины накопления для смоделированного сигнала, соответствующего кристаллографической плоскости SnO_2 (211).

Как видно из рисунка 3.9, значение $(B_n - B_0) / B_0$ близко к нулю вплоть до некоторого значения $L = n$, и тогда он становится существенно отличным от нуля. Максимальное значение n , при котором $(B_n - B_0) / B_0 \leq 0,01$, мы выбрали в качестве оптимального значения длины накопления: максимальное снижение шума при незначительном искажении формы сигнальной линии.

Следует отметить, что степень искажения сигнала также зависит от ширины сигнала. Точнее, это зависит от соотношения ширины сигнала и длины накопления.

На рисунке 3.10 показана зависимость $(B_n - B_0) / B_0$ от количества спектральных каналов записи, соответствующая полной ширине дифракционной линии на полувысоте L_{FWHM} при фиксированном значении параметра $L = 50$.

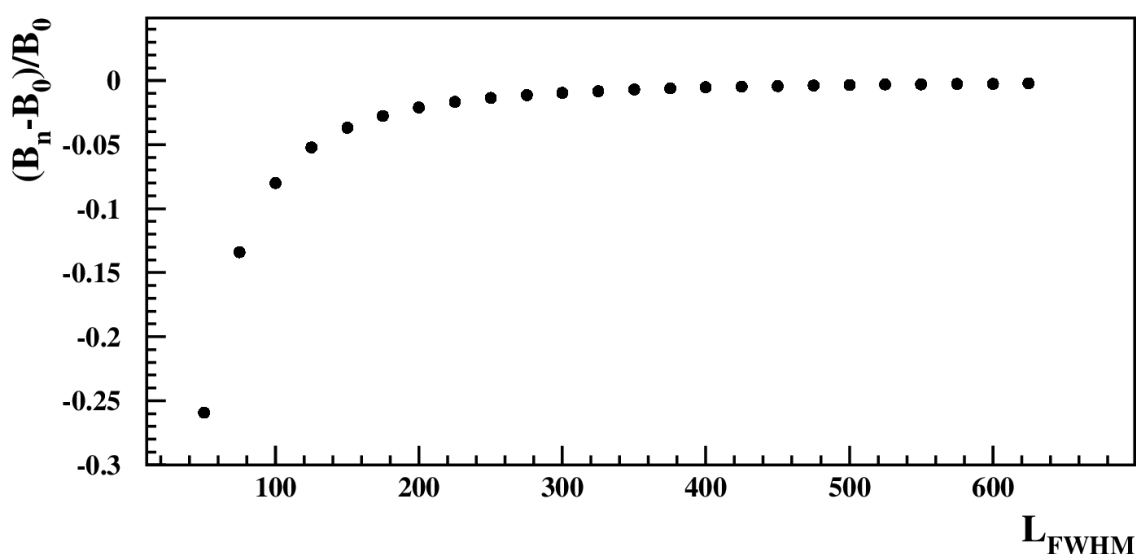


Рисунок 3.10 – Зависимость относительной погрешности в точке максимума сигнала от ширины сигнала при $L = 50$.

Как видно из рисунка 3.10, чем больше L_{FWHM} , тем меньше искажение сигнала при фиксированном значении параметра L . Максимальное значение параметра L , при котором $(B_n - B_0) / B_0 \leq 0,01$ соответствует соотношению $L \leq 0,165 \cdot L_{FWHM}$. Это условие используется как ограничивающее. Необходимо избегать значительных искажений спектра.

Для SnO_2 (211) количество спектральных каналов записи, соответствующих полной ширине дифракционной линии на полувысоте, составляет $L_{FWHM} = 304$ канала. Таким образом, L ограничена условием $L \leq 0,165 \cdot 304 = 50,16$. Таким образом, отношение сигнал / шум (которое может быть получено при допустимом искажении формы линии $(B_n - B_0) / B_0 < 0,01$) в этом случае увеличивается в $\sqrt{(2 \cdot 50 + 1)} \approx 10$ раз. Чтобы получить такое же увеличение отношения сигнал / шум при использовании метода усреднения по времени, необходимо накопить спектр на основе 100 измерений спектра. Таким образом, в данном случае предлагаемый метод обеспечивает сокращение

времени, затрачиваемого на накопление спектра, в 100 раз по сравнению с методом временного усреднения.

После применения метода ASAS положение и форма сигналов становятся ясными. Если после этого окажется, что L существенно отличается от $0,165 \cdot L_{FWHM}$, то необходимо рассчитать оптимальный параметр накопления. Дело в том, что на начальном этапе значение L_{FWHM} неизвестно и поэтому выбрать оптимальное значение L невозможно. Предлагаем использовать следующую процедуру уточнения параметра L . На первом этапе выбираем $L = 50$. Затем спектр накапливается в соответствии с описанной процедурой и измеряется значение L_{FWHM} .

Если отношение $L / L_{FWHM} < 0,165$, то параметр L увеличивается до $L = 0,165 \cdot L_{FWHM}$, и процедура накопления повторяется. В полученном спектре максимальное увеличение отношения сигнал / шум будет сделано при допустимом искажении формы линии $(B_n - B_0) / B_0 < 0,01$.

Если отношение $L / L_{FWHM} > 0,165$, то значение L считается завышенным, а форма искаженной линии превышает допустимый уровень. В связи с этим параметр накопления L уменьшается до тех пор, пока отношение L / L_{FWHM} не станет меньше 0,165.

Метод ASAS наиболее эффективен при дифракционном исследовании нанообъектов на аморфных подложках.

Дифракционная картина рассеяния кристалла представляет собой набор сигналов разной интенсивности и ширины. В этом случае ширина дифракционной линии на половине максимума обратно пропорциональна размеру кристаллитов [139]. ASAS увеличивает отношение сигнал / шум больше при более высоких значениях L_{FWHM} . Это означает, что чем меньше размер кристаллитов, тем выше эффективность предлагаемого метода.

Таким образом, получен технический результат: в спектрах нанообъектов на аморфных подложках отношение сигнал / шум увеличивается в $\sqrt{2L + 1}$ раз, где L ограничивается условием $L \leq 0,165 \cdot L_{FWHM}$.

Чтобы получить такое же улучшение отношения сигнал / шум с использованием метода усреднения по времени, необходимо накапливать спектр на основе измерений спектра $(0,33 \cdot L_{FWHM} + 1)$. Таким образом, метод ASAS обеспечивает сокращение времени накопления спектра $(0,33 \cdot L_{FWHM} + 1)$ по сравнению с методом усреднения по времени.

3.3 Структура SnO₂ при разных температурах отжига.

Экспериментальные образцы готовили по методике, описанной в начале раздела 3. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-6. Полученные спектры образцов обрабатывались методом ASAS, описанным в разделе 3.3.

На рисунке 3.11 видно, что кристалл начинает формироваться уже при температуре $T = 50^\circ\text{C}$.

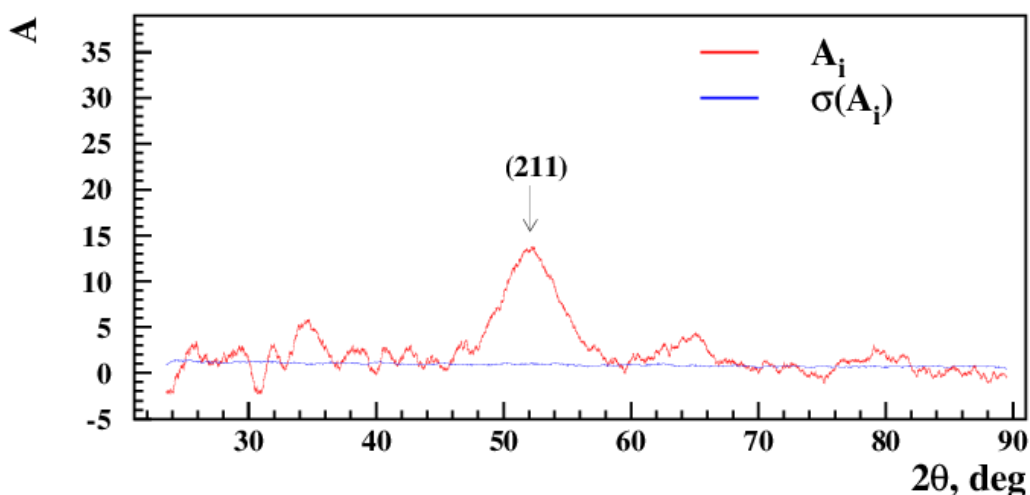


Рисунок 3.11 – Суммарные рентгеновские дифракционные спектры образцов с температурой отжига 50 °С. $\sigma(A_i)$ - среднее квадратичное значение накопленного спектра.

Преимущественная ориентация направлена вдоль плоскости SnO₂ (211). Обнаружен только один значимый пик (при $2\theta = 52,2 \pm 5,4$ градуса).

Следует отметить, что начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру обычно не доступно для исследования. В таких случаях обычно наблюдается низкое отношение сигнал / шум из-за того, что чем меньше размер кристаллитов, тем больше ширина сигнала [89].

При $T = 250^\circ\text{C}$ появляются дополнительные пики, соответствующие плоскостям SnO₂ (110), SnO₂ (101), SnO₂ (112) и SnO₂ (321) (рисунок 3.4).

При температурах отжига 400 °С (рисунок 3.12) выделяется большое количество сигналов от кристаллографических плоскостей диоксида олова SnO₂.

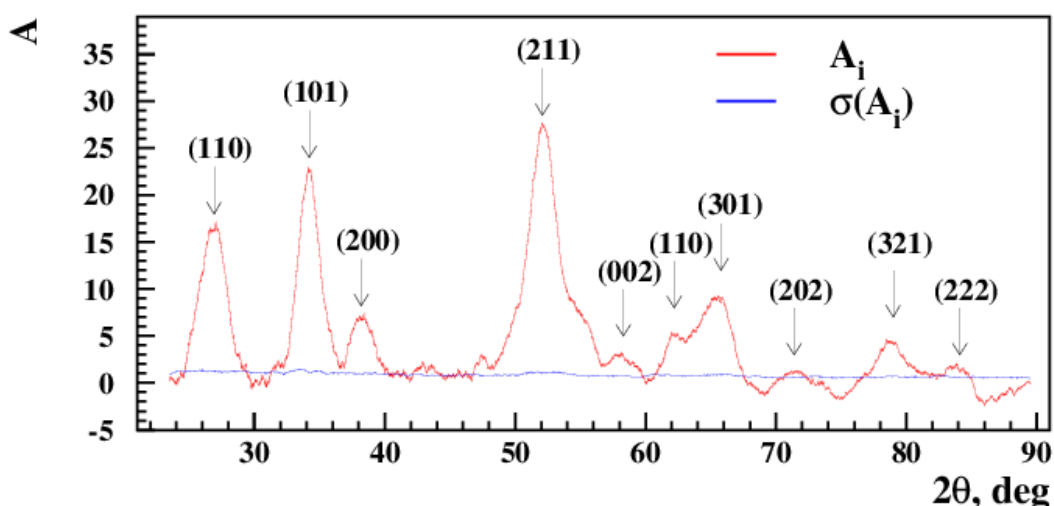


Рисунок 3.12 – Суммарные рентгеновские дифракционные спектры образцов с температурой отжига 400 °С. $\sigma(A_i)$ - среднее квадратичное значение накопленного спектра.

Таким образом, в зависимости от температуры основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) различаются.

При более высоких температурах отжига интенсивность пика возрастала. Это указывает на относительно более высокую кристалличность и больший размер кристаллитов образца SnO₂.

Средние размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера [140]. Это были 32 нм для SnO₂, полученного при $T = 400$ °С, 20 нм для $T = 250$ °С и 16 нм для $T = 50$ °С.

Выводы по разделу

Представлен метод удаления фона и улучшения отношения сигнал / шум путем накопления сигнала и шума вдоль анализируемого спектра. В этом случае сигналы накапливаются, а шум из-за его хаотичности подавляется.

Метод ASAS применяется для анализа спектров, полученных на дифрактометре ДРОН-6, для исследования кристаллической структуры тонких пленок диоксида олова, нанесенных на стеклянную подложку. Стандартный анализ кристаллографических плоскостей исследуемых образцов практически невозможен из-за высокого уровня шума и отрицательного влияния фона от стеклянной подложки. В экспериментальном спектре уровень шума более чем в два раза превышает уровень сигнала, а уровень фона от аморфной подложки является нелинейным и в некоторых областях спектра в 30 раз превышает уровень сигнала.

Анализ на основе подхода ASAS проводился в следующей последовательности действий: измерение спектра образца, накопление спектра образца по $(2L + 1)$ каналам, измерение спектра пустой подложки, накопление спектра образца. пустую подложку вдоль $(2L + 1)$ каналов, вычитая накопленный спектр пустой подложки из накопленного спектра образца.

Для предотвращения значительного искажения формы линии спектра использовалось условие $L \leq 0,165 \cdot L_{FWHM}$, где L_{FWHM} - количество спектральных каналов записи, соответствующее полной ширине дифракционной линии на полувысоте. На основе моделирования показано, что при соблюдении этого ограничивающего условия относительная систематическая погрешность в точке максимума сигнала составляет менее одного процента - $(B_n - B_0) / B_0 < 0,01$.

Методом ASAS корректно вычитается фоновый сигнал от подложки и шум уменьшается в 10 раз. Он преобразует исходный спектр, который не может быть проанализирован, в информативный спектр.

На основе этого метода исследовано начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру SnO₂. Установлено, что кристалл начинает формироваться уже при температуре $T = 50$ °С вдоль плоскости SnO₂ (211). Кристаллическая структура тонких пленок SnO₂ существенно зависит от температуры отжига. Основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) при разных температурах отжига различны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено влияние лиофильности и лиофобности пленкообразующей системы на свойства пленок оксида олова.

Получены пленки оксида олова, легированные ионами фтора (FTO). Доказано наличие в составе пленок ионов фтора в качестве дополнительных источников свободных носителей заряда (система $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$).

Обнаружено, что добавление фторирующего агента (NH_4F) в пленкообразующую систему, содержащей SnO_2 в виде дисперсной фазы, не приводит к увеличению удельной проводимости пленок. Поскольку фторид аммония выкристаллизовывается в виде отдельной фазы и разлагается на летучие соединения, образуя пустоты в пленке, уменьшающие длину свободного пробега носителей заряда.

Установлено, что добавление NH_4F в $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ приводит к изменению водородного показателя пленкообразующей системы. В результате в пленке формируются дендритные структуры, увеличивающие удельную поверхность пленки. При этом увеличивается количество адсорбционно-десорбционных центров на поверхности пленок, приводящие к увеличению чувствительности к парам этанола.

К аналогичным результатам по чувствительности к парам этанола можно прийти, изменяя водородный показатель добавлением в $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ водного раствора аммиака. Что экономически более выгодно, чем добавление NH_4F .

В результате, можно сделать заключение, что ионы фтора не влияют на чувствительность пленок к парам этанола.

Более того, свойства (коэффициент пропускания, поверхностное сопротивление, чувствительность к парам этанола) пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ более стабильны при длительном температурном воздействии, чем пленок, полученных из остальных изученных пленкообразующих систем.

При повышении pH в диапазоне от 1,4 до 1,49 обнаружен рост поверхностных структур, корреляция между которыми устойчива. Пропускание пленок снижается до минимума при $\text{pH} = 1,49$. При дальнейшем изменении кислотности от 1,51 до 1,53 преобладают кластеры квадратной формы. Это связано с образованием в объеме пленкообразующей системы частиц NH_4Cl , которые разлагаются при нагревании выше $337,6^\circ\text{C}$. Доказано, что с увеличением концентрации NH_4OH в растворе увеличивается скорость коагуляции частиц и размер кластерных структур. Переход от поверхностного формирования структуры к объемному происходит при $\text{pH} = 1,49$. Ширина запрещенной зоны образцов больше фундаментального значения, что связано с увеличением концентрации свободных носителей заряда. Ионы хлора являются дополнительными источниками носителей заряда. Энергия активации примесных уровней повышается при увеличении pH до 1,49, затем снижается. Это связано с изменением длины свободного пробега носителей заряда.

Представлен метод удаления фона и улучшения отношения сигнал / шум путем накопления сигнала и шума вдоль анализируемого спектра. В этом случае сигналы накапливаются, а шум из-за его хаотичности подавляется.

Метод ASAS применяется для анализа спектров, полученных на дифрактометре ДРОН-6, для исследования кристаллической структуры тонких пленок диоксида олова, нанесенных на стеклянную подложку. Стандартный анализ кристаллографических плоскостей исследуемых образцов практически невозможен из-за высокого уровня шума и отрицательного влияния фона от стеклянной подложки. В экспериментальном спектре уровень шума превышает уровень сигнала более чем в два раза, а уровень фона от аморфной подложки является нелинейным и в некоторых областях спектра в 30 раз превышает уровень сигнала.

Анализ на основе подхода ASAS проводился в следующей последовательности действий: измерение спектра образца, накопление спектра образца по $(2L + 1)$ каналам, измерение спектра пустой подложки, накопление спектра образца. пустую подложку вдоль $(2L + 1)$ каналов, вычитая накопленный спектр пустой подложки из накопленного спектра образца.

Для предотвращения значительного искажения формы линии спектра использовалось условие $L \leq 0,165 \cdot L_{FWHM}$, где L_{FWHM} - количество спектральных каналов записи, соответствующее полной ширине дифракционной линии на полувысоте. На основе моделирования показано, что при соблюдении этого ограничивающего условия относительная систематическая погрешность в точке максимума сигнала составляет менее одного процента - $(B_n - B_0) / B_0 < 0,01$.

Методом ASAS правильно вычитается фоновый сигнал от подложки и шум уменьшается в 10 раз. Он преобразует исходный спектр, который не может быть проанализирован, в информационный спектр.

На основе этого метода исследовано начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру SnO_2 . Установлено, что кристалл начинает формироваться уже при температуре $T = 50^\circ\text{C}$ вдоль плоскости SnO_2 (211). Кристаллическая структура тонких пленок SnO_2 существенно зависит от температуры отжига. Основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) при разных температурах отжига различны.

Более широкие последствия

Метод ASAS можно использовать для будущих исследований в области материаловедения и за его пределами. Например, ASAS может использоваться в физике высоких энергий для выделения струйных процессов [141] и для поиска коллективных потоков в псевдобыстротных распределениях вторичных частиц [142, 143], в физике космических лучей для сглаживания переходных эффектов во время развития каскад в тонком гетерогенном калориметре [144], в сейсмологии для декомпозиции волнового поля многокомпонентных сейсмограмм с низким отношением сигнал / шум [145] и в других областях науки и техники.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лебедева Н.Ш., Таратанов Н.А., Баринаева Е.В. Влияние добавок кремнеземов различной гидрофобности на устойчивость пен для пожаротушения // Перспективные материалы. – 2017. – Т.5. – С. 45-55.
2. Зимичев А.М., Варрик Н.М., Сумин А.В. Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон // Труды ВИАМ. – 2017. – Т.1. – С. 1-6.
3. Akpan U.G., Nameed B.H. The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 375. – P. 1–11.
4. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2013. – V.68. – P.387-410.
5. Shilova O.A. Fractals, morphogenesis and triply periodic minimal surfaces in sol–gel-derived thin films // J Sol-Gel Sci. Technol. – 2020. – V.95. – P.599–608.
6. Соловьев В.А., Шогунбеков Э.Д. Формирование нанокристаллических пленок диоксида олова методом спрей-пиролиза аэрозолей // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2018. – Т.2. – С.195-197.
7. Wafaa Azouzi, Hamid Ez-zahraouy, Mohammed Benaissa Simple preparation of high transparent tin dioxide thin films by spin coating method // 2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). – 2016. doi: 10.1109/IRSEC.2016.7983926.
8. Sehrish Gul, Anam Azam, Nazmina Imrose, Saira Riaz, Shahzad Naseem Tin oxide thin films prepared by sol-gel for PV applications // Materials Today: Proceedings. – 2015. – V.2. – P.5793 – 5798.
9. Linghui Yang, Zhenlan Qin, Hongtao Pan, Hong Yun, Yulin Min, Qunjie Xu Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates of PEMFC by coating SnO₂ film // Int. J. Electrochem. Sci. – 2017. – V.12. – P.10946–10957.
10. Kiyoshi Nomura Magnetic properties and oxygen defects of dilute metal doped tin oxide based semiconductor // Croat. Chem. Acta. – 2015. – V. 88. – No.4. – P.579–590.
11. Abebe G. Habte, Fekadu Gashaw Hone, Francis B. Dejene Effect of solution pH on structural, optical and morphological properties of SnO₂ nanoparticles // Physica B: Condensed Matter. – 2020. – V.580. – ID.411832. doi:10.1016/j.physb.2019.411832.
12. Грачева И.Е., Мошников В.А. Наноматериалы с иерархической структурой пор // Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – 107с.
13. Lebedev A.T. Mass spectroscopy for the analysis of environmental objects // TECHNOSPHERE. – Moscow. – 2013. – ISBN 978-5-94836-363-9.
14. Clarke E.R. et al. Microscopic Methods for Materials Research // Technosphere, Moscow. – 2007. – ISBN 978-5-94836-121-5.

15. Lebedev I.A., Dmitriyeva E.A., Bondar E.A., Ibraimova S.A., Fedosimova A.I., Temiraliev A.T. Signal-to-noise ratio enhancement by accumulation of signal and noise along the spectrum // *Fluctuation and Noise Letters*. – 2022. – V.21. – No.2. – ID.2250016. doi:10.1142/S021947752250016X.

16. Tompakova N.M., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Serikkanov A.S., Grushevskaya E.A., Mit' K.A., Fedosimova A.I. Influence of hydrogen plasma on SnO₂ thin films // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V.25. – P.83–87. doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.053.

17. Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Serikkanov A.S., Temiraliev A.T. Sensitivity to ethanol vapour of thin films SnO₂ doped with fluorine // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2019. – V.21. – P.13–17. doi: 10.18321/ectj781.

18. Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Mit' K.A., Serikkanov A.S. Influence of plasma treatment on physical properties of thin SnO₂ films obtained from SnCl₄ solutions with additions of NH₄F and NH₄OH // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2019. – V.21. – P.57–61. doi: 10.18321/ectj791.

19. Дмитриева Е.А., Мухамедшина Д.М., Лебедев И.А., Мить К.А., Грушевская Е.А., Федосимова А.И., Гирина И.И. Способ получения тонких пленок диоксида олова // Патент № 3375 на полезную модель Республика Казахстан / Дата регистрации 12.11.2018, РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности».

20. Дмитриева Е.А., Мухамедшина Д.М., Лебедев И.А., Мить К.А., Грушевская Е.А., Серикканов А.С., Мукашев Б.Н., Федосимова А.И. Способ получения тонких прозрачных пленок диоксида олова // Патент № 3376 на полезную модель Республика Казахстан / Дата регистрации 12.11.2018, РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности».

21. Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Бондарь Е.А., Федосимова А.И., Серикканов А.С., Томпакова Н.М. Способ уменьшения сопротивления тонких прозрачных пленок SnO₂ // Патент № 5356 на полезную модель Республика Казахстан / Дата регистрации 17.02.2020, РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности».

22. Грушевская Е.А., Дмитриева Е.А., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Лебедев И.А. Легирование фтором пленок диоксида олова, синтезированных золь-гель методом // Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Элемі» / Алматы, (8-11 апреля 2019 г.). – 2019. – С.162.

23. Грушевская Е.А., Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Томпакова Н.М., Серикканов А.С. Исследование влияния химических параметров пленкообразующих растворов на структуру получаемых пленок // Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Элемі» / Алматы, (8-11 апреля 2019 г.). – 2019. – С.163.

24. Tompakova N., Dmitriyeva E., Lebedev I., Serikkanov A., Grushevskaya E., Baitimbetova V. Influence of acid filming solution on SnO₂ thin films // *INESS The*

7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems / Almaty, (7-9 august 2019.). – 2019. – P.71.

25. Дмитриева Е.А., Грушевская Е.А., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Лебедев И.А. Влияние кислотности пленкообразующих растворов на структуру и свойства тонких пленок SnO₂ // Сборник тезисов II международного научного форума «Ядерная наука и технологии» / Алматы, (июнь 24-27 2019г.). – 2019. – С.76.

26. Федосимова А.И., Байтимбетова Б.А., Грушевская Е.А., Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Рябикин Ю.А., Темиралиев А.Т. Выделение сигнала из шума для нанобъектов на аморфных подложках // Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі» / Алматы, (8-11 апреля 2019 г.). – 2019. – С.181.

27. Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Грушевская Е.А., Мурзалинов Д.О., Федосимова А.И., Жантуаров С.Р. Влияние способа нанесения на свойства пленок SnO₂ // Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі» / Алматы, Казахстан, (6-9 апреля 2020 г.). – 2020. – С.199.

28. Murzalinov D.O., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Bondar E.A., Fedosimova A.I., Kemelbekova A.E. The effect of pH solution in the sol-gel process on the structure and properties of thin SnO₂ films // Processes. – 2022. – V.10. – N.1116. doi:10.3390/pr10061116.

29. Ladislav Kavan Conduction band engineering in semiconducting oxides (TiO₂, SnO₂): Applications in perovskite photovoltaics and beyond // Catalysis Today. – 2019. – V.328. – P.50–56.

30. Абызов А.М. Тонкие пленки оксидов титана, хрома, циркония, олова, полученные из раствора // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 7. – С.869-876.

31. Ananya Dey Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // Materials Science & Engineering B. – 2018. – V.229. – P.206–217.

32. Rouba Alrammouz, Jean Podlecki, Pascale Abboud, Brice Sorli, Roland Nabchi A review on flexible gas sensors: From materials to devices // Sensors and Actuators A. – 2018. – V.284. – P.209–231.

33. Matthias Batzill, Ulrike Diebold The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. – 2005. – V.79. – P.47–154.

34. Белоусов С.А., Носов А.А., Меньшикова Т.Г., Рембеза С.И. Электрофизические свойства металлооксидных пленок SnO₂, изготовленных по золь-гель технологии // Вестник Воронежского Государственного технического университета. – 2016. – С.22-25.

35. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ // под редакцией Р.А. Лидина, изд.3, исправленное, Москва, «Химия». – 2000. – С.123,124.

36. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия // Химия металлов, издательство «Мир», Москва. – 1971. – Т.1. – С.396, 415,416.

37. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств // М.:Наука. – 1990. – С.168-170.
38. Эльман Р.Р., Очиров Е.Э. Изучение свойств серого олова и диоксида олова в макро- и наноструктурах // Международный студенческий научный вестник. – 2018. – № 6.
39. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов // Екатеринбург. – 2015. – 126 с. – ISBN 978-5-7691-2428-0.
40. Верещагина Я.А. Физическая химия наноматериалов // Казань. – 2016. – 120 с.
41. Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Нарцев В.М, Евтушенко Е.И. Структура тонких пленок диоксида олова, формируемых методом дуального магнетронного распыления // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – №5. – С.228-231.
42. Якушова Н.Д. Методы синтеза пленок модифицированного диоксида олова и их сенсорные свойства // Молодой ученый, ежемесячный научный журнал. – 2013. – №2 (49). – ISSN 2072-0297.
43. Hilal Köse, Şeyma Karaal, Ali Osman Aydin, Hatem Akbulut Structural properties of size-controlled SnO₂ nanopowders produced by sol–gel method // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – V.38. – P.404–412.
44. Tagreed M.Al-Saadi, Bushra H.Hussein, Alaa B.Hasan, Shehab A.A. Study the structural and optical properties of Cr doped SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method // Energy Procedia. – 2019. – V.157. – P.457-465. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.210.
45. Badr A.M., Afify H.H., Shaker Sh.E., Elshaikh H.A. Characteristics of DC electrical conductivity and optoelectronic features of tin dioxide nanocrystals synthesized by sol–gel chemistry // Semiconductors. – 2020. – V.54. – No.3. – P.297–310.
46. Panya Khaenamkaew, Dhonluck Manop, Chaileok Tanghengjaroen, Worasit Palakawong Na Ayuthaya Crystal structure, lattice strain, morphology, and electrical properties of SnO₂ nanoparticles induced by low calcination temperature // Advances in Materials Science and Engineering. – 2020. – ID.3852421.
47. Иванов В.В., Сидорак И.А., Шубин А.А., Денисова Л.Т. Получение порошков SnO₂ разложением термически нестабильных соединений // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2010. – Т.2. – С.189-213.
48. Mindong Zheng, Jiamiao Ni, Fei Liang, Moo-Chin Wang, Xiujian Zhao Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behaviour and properties of SnO₂:Sb thin films prepared by radio frequency (RF)-magnetron sputtering // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.663. – P.371-378.
49. Ammari A., Trari M., Bellal B., Zebbar N. Effect of Sb doping on the transport and electrochemical properties of partially amorphous SnO₂ thin films // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – V.823. – P.638–646.

50. Shihui Yu, Le Zhao, Rongchuang Liu, Muying Wu, Yongtao Sun, Lingxia Li Electrical properties of bulk and interface layers in Sb doped SnO₂ thin films // *Ceramics International*. – 2019. – V.45. – P.2201–2206.
51. Haoran Zheng, Lingxia Li, Zheng Sun, Shihui Yu, Weijia Luo Preferential orientation, microstructure and functional properties of SnO₂:Sb thin film: The effects of post-growth annealing // *Applied Surface Science*. – 2016. – V.362. – P.230–236.
52. Sibel Gürakar, Tülay Serin, Necmi Serin Studies on optical properties of antimony doped SnO₂ films // *Applied Surface Science*. – 2015. – V.352. – P.16–22.
53. Ammari A., Bellal B., Zebbar N., Benrabah B., Trari M. Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized states effect in Sb-doped SnO₂ based sol-gel thin films // *Thin Solid Films*. – 2017. – V.632. – P.66-72.
54. Guljaev A.M., Sarach O.B., Barinov A.D., Anufriev Yu.V., Kotov V.A. Surface properties of nanocrystalline SnO₂ – x thin films with Yb and Sb additives for resistive gas sensors // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – V.14. – No.5. – P.951–955.
55. Elisée Muhire, Jiao Yang, Xuejian Huo, Meizhen Gao Dependence of electrical and optical properties of sol-gel-derived SnO₂ thin films on Sb-substitution // *Materials Science (Medžiagotyra)* – 2019 – V.25(1). – P.21-27.
56. Guillen C., Herrero J. Intrinsic and extrinsic doping contributions in SnO₂ and SnO₂:Sb thin films prepared by reactive sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V.791. – P.68-74.
57. Паршина Л.С., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Петухов И.А., Лотин А.А., Михалевский В.А., Шорохова А.В. Влияние энергии факела на характеристики пленок SnO₂:Sb при использовании безкапельного метода ИЛО // *Computational nanotechnology*. – 2014. – ISSN:2313-223X.
58. Walid Ben Haj Othmen, Zied Ben Hamed, Brigitte Sieber, Ahmed Addad, Habib Elhouichet, Rabah Boukherroub Structural and optical characterization of p-type highly Fe-doped SnO₂ thin films and tunneling transport on SnO₂:Fe/p-Si heterojunction // *Applied Surface Science*. – 2018. – P.879–890.
59. Chafia Khelifi, Abdallah Attaf Influence of Ti doping on SnO₂ thin films properties prepared by ultrasonic spray technique // *Surfaces and Interfaces*. – 2020. – V.18. – ID.100449.
60. Hadj Benhebal, Bedhief Benrabah, Aek Ammari, Yacine Madoune, Stéphanie D. Lambert Structural and optoelectronic properties of SnO₂ thin films doped by group-ia elements // *Surface Review and Letters*. – 2018. – V.25. – No.2. – ID.1850007. doi: 10.1142/S0218625X18500075.
61. Xia Li, Rui Deng, Yongfeng Li, Bin Yao, Zhanhui Ding, Jieming Qin, Qingcheng Liang Effect of Mg doping on optical and electrical properties of SnO₂ thin films: An experiment and first-principles study // *Ceramics International*. – 2016. – V.42. – P.5299–5303.
62. Mohd Shkir, Mohd Taukeer Khan, Ganesh V., Yahia I.S., Bakhtiar Ul Haq, Abdullah Almohammed, Parutagouda Shankaragouda Patil, Shivaraj R. Maidur, AlFaify S. Influence of Dy doping on key linear, nonlinear and optical limiting

characteristics of SnO₂ films for optoelectronic and laser applications // Optics and Laser Technology. – 2018. – V.108. – P.609–618.

63. Серенко С.А., Уваров Н.Ф., Гавриленко В.А. Получение и свойства прозрачных проводящих пленок диоксида олова, допированного фтором // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – V.23. – P.103-106.

64. Quang-Phu Tran, Jau-Shiung Fang, Tsung-Shune Chin Properties of fluorine-doped SnO₂ thin films by a green sol-gel method // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – V.40. – P.664–669.

65. Cheng J.P., Jiao Wang, Li Q.Q., Liu H.G., Li Y. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – V.44.– P.1–22.

66. Vijay Kumar, Rajaram P., Goswami Y.C. Sol gel synthesis of SnO₂/CdSe nanocomposites and their optical structural and morphological characterizations // Optik. – 2016. – V.127. – P.2490–2494.

67. Rui Li, Wei Xiao, Chang Miao, Rui Fang, Zhiyan Wang, Mengqiao Zhang Sphere-like SnO₂/TiO₂ composites as high-performance anodes for lithium ion batteries // Ceramics International. – 2019. – V.45.– P.13530–13535.

68. Qingke Tan, Zhen Kong, Xiaojing Chen, Lei Zhang, Xiaoqi Hu, Mengxin Mu, Haochen Sun, Xinchun Shao, Xianggang Guan, Min Gao, Binghui Xu Synthesis of SnO₂/graphene composite anode materials for lithium-ion batteries // Applied Surface Science. – 2019 – V.485. – P.314–322.

69. Wojciech Maziarz TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors // Applied Surface Science. – 2019. – V.480. – P.361–370.

70. Шевченко В.Я., Шилова О.А. и др. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под ред. акад. РАН В.Я. Шевченко, акад. РАН О.И. Киселева, проф. В.Н. Соколова. – СПб.: Химиздат. – 2015. – 368с. – ISBN 978-5-93808-255-7.

71. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов // СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ". – 2007. – 260 с.

72. Савицкая Т.А. Коллоидная химия: вопросы, ответы и упражнения // Пособие для студентов химического факультета / Минск: БГУ. – 2009. – 140 с.

73. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов // Учебное пособие. /Под ред. О.А. Шиловой/ СПб.: «Лань». – 2013. – 304 с.

74. Dmitrieva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B. The effect of NH₄F and NH₄OH on the structure and physical properties of thin SnO₂ films synthesized by the sol-gel method // Glass physics and chemistry. – 2014. – V.40. – No.1. – P. 31-36.

75. Chen H., Wang X., Guan L., Chen L., Tao J. Surface engineering of layered SnO micro-plates for impressive high supercapacitor performance // Materials Chemistry and Physics. – 2019 – V.238. – ID.121889. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121889.

76. Karthik T.V.K., Maldonado A., Olvera M. de la L. Synthesis of tin oxide powders by homogeneous precipitation. Structural and morphological characterization // 9th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control. Mexico City, MEXICO. – 2012.

77. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А. Формирование тонкопленочных многокомпонентных структур золь-гель методом // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2003. – № 4. – С.24-35.

78. Соловьев В.А. Технологическая установка для получения тонких пленок методом спрей – пиролиза. – УДК:621.382.

79. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськова А.М. Газочувствительные материалы на основе диоксида олова // Сенсор. – 2003. – № 2(8). – С. 8-33.

80. Рябцев С.В., Юкиш А.В., Ханго С.И., Юраков Ю.А., Шапошник А.В., Домашевская Э.П. Кинетика резистивного отклика тонких пленок SnO_{2-x} в газовой среде // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т.42. – Вып. 4. – С. 491-495.

81. Богданов К.П., Димитров Д.Ц., Луцкая О.Ф., Таиров Ю.М. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 10. – С.1158-1160.

82. 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. – P.168-171.

83. Андреева Е.В., Зильберман А.Б., Ильин Ю.Л., Махин А.В., Мошников В.А., Яськов Д.А. Влияние этанола на электрофизические свойства диоксида олова // ФТП. – 1993. – Т.27. – С.1095-1100.

84. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськова А.М. Легирующие примеси в нанокристаллическом диоксиде олова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2003. – №6. – С. 1151-1171.

85. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськова А.М. Газочувствительные материалы на основе диоксида олова // Сенсор. – 2003. – № 2(8). – С. 8-33.

86. Malaqu C., Guidi V., Stefancich M., Carotta M.C., Martinelli G. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors // Journal of applied physics. – 2002. – V. 91. – No.2. – P.808-814.

87. Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura, Nobory Yamazoe Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 based elements // Sensors and Actuators B. – 1991. – V.3. – P.147-155.

88. Вотинов Г.Н. Физика твердого тела: Методическое руководство к лабораторным работам // Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет. – 2017. – УДК 53(07):378.

89. Klein M.P., Barton G.W. Enhancement of signal-to-noise ratio by continuous averaging: application to magnetic resonance // RSI. – 1963. – V.34(7). – P.754-759.

90. Ernst R.R. Sensitivity enhancement in magnetic resonance. I. Analysis of the method of time averaging // RSI. – 1965. – V.36(12). – P.1689-1695.

91. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок // Ленинград. Химия. – 1971. – 200 с.
92. Харитонов Ю.Я. Физическая химия: учебник. // Ю.Я. Харитонов - М.: ГЭОТАР – Медиа. – 2013. – 608 с. – ISBN 978-5-9704-2390-5.
93. Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Фаддеев Н.А., Пудова Л.С., Ульяновкина А.А. Электродные материалы на основе диоксида олова для электрохимических приложений // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 12. – С.323-327.
94. Иванов В.В., Сидорак И.А., Шубин А.А., Денисова Л.Т. Получение порошков SnO₂ разложением термически нестабильных соединений // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2010. – V.2. – P.189-213.
95. Анисович А.Г. Рентгеноструктурный анализ в практических вопросах материаловедения // А. Г. Анисович. – Минск : Беларуская навука. – 2017. – 207 с. – ISBN 978-985-08-2112-6.
96. Картоотека дифракционных спектров ASTM (American Society for Testing Materials). –1959.
97. Konan F.K., Hartiti B., Batan A., Aka B. X-ray Diffraction, XPS, and Raman spectroscopy of coated ZnO:Al (1-7 at%) nanoparticles // E-journal of surface science and nanotechnology. – 2019. – V.17. – P.163-168. – doi: 10.1380/ejsnt.2019.163.
98. Konan F.K., Ncho J.S., Nkuissi H.J.T., Hartiti B., Boko A. Influence of the precursor concentration on the morphological and structural properties of zinc oxide (ZnO) // Materials chemistry and physics. – 2019. – V. 229. – P.330-333. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.082.
99. Свердлова Н.Д. Лабораторные работы по биофизике // Учебное пособие для студентов бакалавриата и магистратуры // М. : ИИУ МГОУ. – 2019. – ISBN 978-5-7017-3036-4.
100. Дыганов А.Г. и др. Методическое пособие к лабораторным работам по атомной и ядерной физике «Определение ширины запрещенной зоны по фотоэмиссии» // Зеленодольск. – 2012. – 32с.
101. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения // Москва. – 2007. – УДК:539.2:621.3.049.77.
102. Полонянкин Д.А. и др. Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов : учеб. пособие // Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ. – 2019. – 116 с. – ISBN 978-5-8149-2914-3.
103. Пирогов А.В., Малехонова Н.В., Бобров А.И., Кривулин Н.О., Павлов Д.А. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия // Электронное учебно-методическое пособие / под редакцией Павлова Д.А. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2014. – 73 с.
104. Мухамедшина Д.М., Бейсенханов Н.Б., Мить К.А., Дмитриева Е.А., Медетов Н.А. Применение термических и плазменных обработок для модификации свойств тонких пленок SnO₂ // Перспективные материалы. – 2012. – №1. – С.1-8.

105. Ruohong Sui, Paul A. Charpentier, Robert A. Marriott Metal oxide-related dendritic structures: Self-assembly and applications for sensor, catalysis, energy conversion and beyond // *Nanomaterials*. – 2021. – V.11. – ID.1686. doi:10.3390/nano11071686.

106. Małgorzata Zasadzinska, Tadeusz Knych, Beata Smyrak, Paweł Strzepek Investigation of the dendritic structure influence on the electrical and mechanical properties diversification of the continuously casted copper strand // *Materials*. – 2020. – V.13. – ID.5513. doi:10.3390/ma13235513.

107. Xinyi Chen, Rui Bai, Meidong Huang Optical properties of amorphous Ta₂O₅ thin films deposited by RF magnetron sputtering // *Optical Materials*. – 2019. – V.97. – ID.109404.

108. Юрковец Е.В. Разработка численно-аналитических методов исследования оптических констант пленок // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург. – 2019. – С.149.

109. Zuo Yanchun, Guo Lixin, Liu Wei, Ding Jianyang Measurement of the scattering matrix and extinction coefficient of the Chaff corridor // *IEEE ACCESS*. – 2020. – V.8. – P.206755-206769. doi:10.1109/ACCESS.2020.3038244.

110. Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Beisenkhanov N.B., Dmitriyeva E.A., Valitova I.V. Influence of plasma treatments on the microstructure and electrophysical properties of SnO_x thin films synthesized by magnetron sputtering and sol-gel technique// *J. Mater. Sci.: Mater Electron*. – 2008. – V.19. – P.382–387. doi:10.1007/s10854-008-9695-0.

111. Потемкина С.Н. Курс лекций по физике // Тольяттинский государственный университет, Тольятти. – 2007. – 32 с.

112. Tarighi A., Mashreghi A. Dependence of photovoltaic properties of spray-pyrolyzed F-doped SnO₂ thin film on spray solution preparation method // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – V.48. – Iss.12. – P.7827-7835. doi:10.1007/s11664-019-07622-8.

113. Miranda H., Velumani S., Samudio Pérez C.A., Krause J.C., Francis D'Souza, Elida De Obaldía, Ching Prado E. Effects of changes on temperature and fluorine concentration in the structural, optical and electrical properties of SnO₂:F thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – V.30. – Iss.16. – P.15563-15581. DOI:10.1007/s10854-019-01933-6.

114. Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Lebedev I.A, Girina I.I., Fedosimova A.I., Grushevskaya E.A. Doping of fluorine of tin dioxide films synthesized by sol-gel method // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan (series of geology and technical sciences)*. – 2019. – V.433–P.73–79. doi:10.32014/2019.2518-170X.9.

115. Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Федосимова А.И., Грушевская Е.А., Мухамедшина Д.М., Мить К.А. Структура поверхности тонких пленок SnO₂ синтезированных золь-гель методом // Сборник трудов V международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов» (Сарсембиновские чтения), Алматы, Казахстан. – 2018. – С.79-83.

116. Крайденко Р.И. Фтороаммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды 05.17.02. – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Томск – 2008. – С. 2.

117. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V.2143. – ID.020022. doi:10.1063/1.5122921.

118. Ki-Won Kim, Pyeong-Seok Cho, Sun-Jung Kim, Jong-Heun Lee, Chong-Yun Kang, Jin-Sang Kim, Seok-Jin Yoon The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂-ZnO thin film gassensors prepared by combinatorial solution deposition //Sensors and Actuators B. – 2007. – V.123. – P.318–324.

119. Gong H., Wang Y.J., Teo S.C., Huang L. Interaction between thin-film tin oxide gas sensor and five organic vapors // Sensors and Actuators B. – 1999. – V.54. – P.232–235.

120. Xiaopeng Li, Zhiyong Gua, JungHwan Cho, Hongwei Sun, Pradeep Kurup Tin-copper mixed metal oxide nanowires: Synthesis and sensor response to chemical vapors //Sensors and Actuators B. – 2011. – V.158. – P.199–207.

121. Motsoeneng R.G., Kortidis I., Ray S.S., Motaung D.E. Designing SnO₂ nanostructure-based sensors with tailored selectivity toward propanol and ethanol vapors // ACS Omega. – 2019. – V.4. – Iss.9. – P.13696-13709. doi:10.1021/acsomega.9b01079.

122. Дмитриева Е.А., Грушевская Е.А., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Лебедев И.А. Влияние кислотности пленкообразующих растворов на структуру и свойства тонких пленок SnO₂ // Вестник КазНУ, серия физическая (Recent Contributions to Physic). – 2020. – Т.72. – №.1. – С.81-88. – doi:10.26577/RCPH.2020.v72.i1.10.

123. Пронин И. А. Управляемый синтез газочувствительных пленок диоксида олова, полученных методом золь-гель технологии // Молодой ученый. – 2012. – №5. – С. 57-60.

124. Дмитриева Е.А., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Лебедев И.А., Грушевская Е.А. Влияние изотермического отжига на оптические и электрические свойства тонких пленок SnO₂ легированных фтором // Вестник КазНУ, серия физическая (Recent Contributions to Physic). – 2018. – №2(65). – С.68-75.

125. Maheswari S., Karunakaran M., Chandrasekar L.B., Kasirajan K. Ammonia sensors on the base of gadolinium doped tin oxide thin films and its characterization: Effect of doping concentration // Physica b-condensed matter. – 2021. – V.602. – ID.412477. doi: 10.1016/j.physb.2020.412477.

126. Temiraliev A., Tompakova N., Fedosimova A., Dmitriyeva E., Lebedev I., Grushevskaya E., Mukashev B., Serikkanov A. Birth and fusion in a sol-gel process with low diffusion // Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. – V.17. – No.1.(33). – P.132-137. doi 10.31489/2020No1/132-137.

127. Fedosimova A.I., Dmitrieva E.A., Lebedev I.A., Temiraliev A.T., Temiraliev T., Abishev M.E., Baitimbetova B.A., Ryabikin Yu.A., Serikkanov A.S. Modeling the process of formation of fractal structures in thin films // IOPConf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – No.1141.

128. Fernandes P.A., Shongalova A., da Cunha A.F., Teixeira J.P., Leitao J.P., Cunha J.M.V, Bose S., Salome P.M.P., Correia M.R. Phase selective growth of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and Cu_3SbS_4 thin films by chalcogenization of simultaneous sputtered metal precursors // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.797. – P.1359-1366. doi:10.1016/j.jallcom.2019.05.149.

129. Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit K.A., Dmitrieva E.A., Medetov N.A. Application of thermal and plasma treatments for modification of SnO_2 thin films properties // Perspektivnye materialy. – 2012. – V.1. – P.35-42.

130. Vilca-Huayhua C.A., Paz-Corrales K.J., Aragon F.F.H., Mathpal M.C., Villegas-Lelovsky L., Coaquira J.A.H., Pacheco-Salazar D.G. Growth and vacuum post-annealing effect on the structural, electrical and optical properties of Sn-doped In_2O_3 thin films // Thin Solid Films. – 2020. – V.709. – ID.138207. doi: 10.1016/j.tsf.2020.138207.

131. Baron E., Feneberg M., Goldhahn R., Deppe M., Tacke F., As D.J. Optical evidence of many-body effects in the zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy system // Journal of physics d-applied physics. – 2021. – V.54. – No.2. – ID.025101. doi:10.1088/1361-6463/abb97a.

132. Zhu G.Y., Fang M., He S.Q., Qin F.F., Yang X.L., Wang Y.J., Xu C.X. Floating GaN whispering gallery mode micro-ring lasing with Burstein-Moss effect // AIP ADVANCES. – 2020. – V.10. – No.10. – ID.105023. doi:10.1063/5.0015222.

133. Li K.F., Gao Q., Zhao L., Liu Q.Z. Electrical and optical properties of Nb-doped SrSnO_3 epitaxial films deposited by pulsed laser deposition // Nanoscale Research Letters. – 2020. – V.15. – No.1. – ID.164. doi: 10.1186/s11671-020-03390-1.

134. Chunmin Liu, Yafei Yuan, Xintong Zhang, Jing Su, Xiaoxiao Song, Hang Ling, Yuanjie Liao, Hao Zhang, Yuxiang Zheng, Jing Li Ta Doping effect on Structural and optical properties of InTe thin films // Nanomaterials. – 2020. – V.10. – ID.1887. doi:10.3390/nano10091887.

135. Chiang-Lung Lin, Fang-Hsing Wang, He-Syun Jhuang, Cheng-Fu Yang Effects of different annealing temperatures on the physical, optical, and electrical characteristics and chemical bonds of Ga and F Co-doped ZnO films // Journal of Materials Research and Technology (j mater res technol). – 2020. – V.9(3). – P.6331–6342. doi:10.1016/j.jmrt.2020.03.046.

136. Kwoka M., Lyson-Sypien B., Kulis A., Zappa D., Comini E. Surface Properties of SnO_2 nanowires deposited on Si substrate covered by Au catalyst studies by XPS, TDS and SEM // Nanomaterials. – 2018. – V.8. – No.9. – ID.738. doi: 10.3390/nano8090738

137. Yakimov A.V., Filatov D.O., Gorshkov O.N., Antonov D.A., Liskin D.A., Antonov I.N., Belyakov A.V., Klyuev A.V., Carollo A., Spagnolo B. Measurement of

the activation energies of oxygen ion diffusion in yttria stabilized zirconia by flicker noise spectroscopy // *Applied Physics Letters*. – 2019. – V.114. – P.1-5.

138. Yakimov A.V., Filatov D.O., Gorshkov O.N., Klyuev A.V., Shtraub N.I., Kochergin V.S., Spagnolo B. Influence of oxygen ion elementary diffusion jumps on the electron current through the conductive filament in yttria stabilized zirconia nanometer sized memristor // *Chaos, Solitons and Fractals*. – 2021. – V.148. – P.1-7.

139. Gusev A.I. *Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies*. // Fizmatlit. – 2005. – ISBN 978-5-9221-05828.

140. Guan X.F., Li G.S., Zhou L.H., Li L.P., Qiu X.Q. Template-free approach to core-shell-structured Co_3O_4 microspheres // *Chem. Lett.* – 2009. – V.38. – P.280-281.

141. Fedosimova A. et al. Study of the peculiarities of multiparticle production via event-by-event analysis in asymmetric nucleus-nucleus interactions // *EPJ Web of Conferences*. – 2017. – V.145. – ID.19009.

142. Adamovicht M.I. et al. Flow effects in high-energy nucleus collisions with Ag(Br) in emulsion, physics of atomic nuclei // *Ядерная физика*. – 2004. – Т.67(2). – С.273-280.

143. Fedosimova A.I. et al. Study on initial geometry fluctuations via correlation of finite distributions of secondary particles in nucleus-nucleus interactions // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V.668(1). – ID.012067.

144. Dmitrieva E. et al. Determination of the primary energy using an ultrathin calorimeter // *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* – 2020. – V.47. – ID.035202.

145. Liu X.Y., Cheng J.B., Wang T.F., Geng J.H., Liu Y.Z. Wavefield decomposition of ocean bottom multi-component seismograms with low signal-to-noise ratio // *Chinese Journal of geophysics – Chinese edition*. – 2021. – V.62(2). – P.684-699.