ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 117—128.

УДК 621.315.592

Исследование влияния кратковременного воздействия кислородной и водородной плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова

© 2021 г. Н. М. Томпакова¹, ✉, А. А. Полисан²

¹ *Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К. И. Сатпаева,
ул. Сатпаева, д. 22А, Алма-Ата, 050013, Казахстан*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

✉ Автор для переписки: nazgulyai@mail.ru

Аннотация. Современные технологии не обходятся без производства тонких пленок диоксида олова, которые наиболее широко применяются в основном в трех областях: в качестве прозрачных электродов, катализаторов и твердотельных сенсоров различных газов. Применение их в качестве прозрачных электродов связано с высоким коэффициентом пропускания слоев диоксида олова в оптическом диапазоне, а также с их низким удельным электрическим сопротивлением. Рассмотрено влияние кратковременного воздействия плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова, полученных из раствора пятиводного тетрахлорида олова в 97%-ном этаноле с различной концентрацией ионов олова. Выявлен линейный характер зависимости толщины пленок диоксида олова SnO_2 от концентрации раствора и количества нанесенных слоев. Обнаружено уменьшение электрического сопротивления пленок с повышением концентрации исходного раствора и увеличением количества слоев. Показано, что обработка пленок SnO_2 водородной плазмой позволяет снизить их электрическое сопротивление без уменьшения прозрачности. Обработка кислородной плазмой снижает прозрачность пленок SnO_2 , а сопротивление пленок увеличивается с увеличением длительности такой обработки.

Ключевые слова: тонкие пленки олова, сопротивление пленок, обработка плазмой, оптические свойства пленок

Для цитирования: Томпакова Н. М., Полисан А. А. Исследование влияния кратковременного воздействия кислородной и водородной плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 117—128.

Investigation of the effect of short-term exposure of oxygen and hydrogen plasma on the composition and structure of thin tin dioxide films

N. M. Tompakova¹,✉, A. A. Polisan²

¹ *Satbayev University, 22A Satpayev Str., Alma-Ata 050013, Kazakhstan*

² *National Research Technological University "MISiS",
4 Leninsky Prospekt, Moscow, 119049, Russia*

✉ *Corresponding author: nazgulyai@mail.ru*

Abstract. Modern technologies cannot do without the production of thin films of tin dioxide, which are most widely used mainly in three areas: as transparent electrodes, catalysts, and solid-state sensors of various gases. Their use as transparent electrodes is associated with a high transmittance of tin dioxide layers in the optical range, as well as with their low electrical resistivity. The effect of short-term exposure to plasma on the composition and structure of thin films of tin dioxide obtained from a solution of pentahydrate tin tetrachloride in 97 % ethanol with different concentrations of tin ions is considered. A linear character of the dependence of the thickness of the tin dioxide SnO_2 films on the concentration of the solution and the number of deposited layers is revealed. A decrease in the electrical resistance of the film with an increase in the concentration of the initial solution and an increase in the number of layers was found. It is shown that the treatment of SnO_2 films with hydrogen plasma makes it possible to reduce their electrical resistance of the films without decreasing the transparency. Treatment with oxygen plasma reduces the transparency of the SnO_2 films, and the resistance of the films increases with an increase in the duration of such treatment.

Keywords: thin tin films, film resistance, plasma treatment, optical properties of films

For citation: Tompakova N. M., Polisan A. A. Investigation of the effect of short-term exposure of oxygen and hydrogen plasma on the composition and structure of thin tin dioxide films. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 117–128.

Введение

Современные технологии не обходятся без производства тонких пленок диоксида олова, которые наиболее широко применяются в основном в трех областях: в качестве прозрачных электродов, катализаторов и твердотельных сенсоров различных газов [1, 2]. Применение их в качестве прозрачных электродов связано с высоким коэффициентом пропускания слоев диоксида олова в оптическом диапазоне, а также с их низким удельным электрическим сопротивлением.

Среди различных методов, используемых для повышения функциональных свойств слоев оксидов металлов, особый интерес представляет обработка их плазмой. Анализ изменений, наблюдаемых в оптических параметрах и структурных характеристиках диоксида олова после плазменной обработки, позволяет лучше понять динамику изменений физических и структурных свойств тонких пленок диоксида олова.

Как известно, методика получения пленок диоксида олова существенно влияет практически на все их характеристики [3–5]. Отличительными характеристиками пленок, полученных с использованием различных методов, являются изначально состав синтезированной пленки и ее стехиометрия, которые оказывают сильное влияние на свойства пленки как после осаждения, так и после обработки.

Цель работы — исследование влияния кратковременного воздействия плазмы на состав, структуру и свойства тонких пленок диоксида олова, полученных из раствора пятиводного тетрахлорида олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 97%-ном этаноле с различной концентрацией ионов олова.

Образцы и методы исследования

Была приготовлена серия растворов пятиводного тетрахлорида олова в 97%-ном этаноле с различной концентрацией ионов олова. Растворы наносили на подложки (предметные стекла раз-

мером $76 \times 26 \times 1 \text{ мм}^3$) модифицированным методом окунания. Пленку наносили в несколько этапов на одну сторону подложки. После нанесения образцы сушили на воздухе не менее 30 мин, затем отжигали в муфельной печи при 400°C в течение 15 мин.

Полученные образцы пленок SnO_2 подвергали кратковременному воздействию кислородной и водородной плазмы. Образцы пленок, которые затем подвергали воздействию кислородной плазмы, получали из растворов с концентрацией ионов олова 0,08, 0,11 и 0,14 моль/л. Обработку кислородной плазмой проводили в кварцевой трубке. Кислород был получен пиролизическим разложением перманганата калия. Плазменную обработку осуществляли при давлении 6,5 Па и мощности ~ 20 Вт. Частота колебаний, создаваемых генератором, составляла $27,12 \pm 0,6$ % МГц. Температура образцов во время обработки не превышала 100°C . Время обработки составляло 30 и 60 с. Для того, чтобы избежать уменьшения коэффициента пропускания пленок при обработке кислородной плазмой, контролировали спектры пропускания тонких пленок SnO_2 после каждого шага обработки.

Образцы пленок, которые затем подвергали воздействию водородной плазмы, получали из растворов с концентрацией ионов олова 0,12, 0,16 и 0,2 моль/л. Обработку водородной плазмой также проводили в кварцевой трубке. Водород получали путем электролиза воды. Для очистки от паров воды водород пропускали через нагретый платиновый фильтр. Обработку водородной плазмой осуществляли при давлении 6,5 Па. Мощность плазмы составляла ~ 20 Вт, частота колебаний, создаваемых генератором, — $27,12 \text{ МГц} \pm 0,6$ %. Температура образцов при обработке не превышала 100°C . Время обработки составляло 3, 6 и 9 мин. После обработки тонких пленок SnO_2 водородной плазмой проводили спектрофотометрический анализ образцов.

Электрическое сопротивление пленок определяли двухзондовым методом по 10 измерениям на разных участках образцов. Коэффициент Стьюдента для 10 измерений при надежности 0,95 составляет 2,262. Погрешность рассчитывали по формуле

$$\Delta \bar{A} = t_{y,n-1} \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}}{\sqrt{n}},$$

где $\Delta \bar{A}$ — абсолютная погрешность измерений; $t_{y,n-1}$ — коэффициент Стьюдента; A_i — значение i -го измерения; $\bar{A}$ — среднеарифметическое значение; n — число измерений.

Спектры пропускания пленок измеряли на двулучевых спектрофотометрах СФ-256 УВИ (длина волны 190—1100 нм) и СФ-256 БИК (длина волны 1000—2500 нм). Структуру поверхности пленок

изучали с помощью оптического микроскопа МПЭ-11. Для вывода данных на персональный компьютер использовали телевизионную камеру для микроскопа VEC-535.

Пленки SnO_2 также исследовали методом рентгеновской дифрактометрии сразу после нанесения и после обработки в плазме в течение разного времени.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания пленок SnO_2 , полученных при различных концентрациях пленкообразующего раствора, после нанесения и после обработки в кислородной плазме в течение 30 и 60 с.

Из рис. 1 видно, что воздействие кислородной плазмы на прозрачность пленок SnO_2 зависит от концентрации ионов олова в пленкообразующей системе. После обработки кислородной плазмой пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, прозрачность увеличилась на 3—5 % в видимой области спектра (см. рис. 1, а). Обработка в течение 30 с в кислородной плазме пленок, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л, привела к увеличению прозрачности в видимой области спектра на 1—3 %. Увеличение длительности обработки до 60 с вызвало уменьшение прозрачности в видимой области спектра и увеличение в длинноволновой части спектра. Прозрачность образцов, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ с концентрацией ионов олова 0,14 моль/л, уменьшалась с увеличением длительности обработки [6—8].

В табл. 1 приведены средние значения электрического сопротивления исследуемых пленок. Как видно из табл. 1, электрическое сопротивление пленок вне зависимости от концентрации ионов олова в пленкообразующем растворе уменьшается с увеличением длительности обработки кислородной плазмой. Обработка кислородной плазмой должна приводить к увеличению электрического сопротивления пленок за счет заполнения вакансий кислорода. Однако на практике наблюдается обратная картина. Механизм этого явления нуждается в дальнейшем изучении [9—12].

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности пленок SnO_2 , полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, после обработки в кислородной плазме. На рис. 2 наблюдается участок с четкими очертаниями, по контуру которого видны трещины.

На поверхности пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л, сформировались блистес-

Рис. 1. Спектры пропускания тонких пленок SnO_2 с различной концентрацией пленкообразующего раствора: а — 0,08 моль/л; б — 0,11; в — 0,14; (1 — стеклянная подложка; 2 — пленка после нанесения; 3 — пленка после 30 с обработки кислородной плазмой; 4 — пленка после 60 с обработки кислородной плазмой)

Fig. 1. Transmission spectra of SnO_2 thin films with different concentrations of the film-forming solution: (a) 0.08 mol/L; (б) 0.11; (в) 0.14; (1) glass substrate; (2) film after application; (3) film after 30 s treatment with oxygen plasma; (4) film after 60 s treatment with oxygen plasma

ры (пузырьки). Присутствие паров растворителя и продуктов реакции на границе пленка—подложка приводит к формированию «пузырьков» в еще гелеобразной пленке [13—16]. Во время отжига гелеобразная пленка переходит в керамику, и образовавшиеся блистеры затвердевают.

На рис. 3 изображена поверхность пленок SnO_2 (0,14 моль/л) до и после обработки кислородной плазмой. Из рис. 3 видно, что после обработки кислородной плазмой появились участки поверхности, с которых под воздействием плазмы верхний слой отколотся. Под верхним слоем обнаружилась ячеистая структура (см. рис. 3, б).

Рентгеноструктурный анализ показал уменьшение интенсивности отражений при обработке в течение 60 с в кислородной плазме для всех исследованных образцов. Из рис. 4 видно, что с увеличением длительности обработки кислородной плазмой интенсивность отражений от всех наблюдаемых плоскостей уменьшается. После обработки в кислородной плазме в течение 60 с отражение от плоскости с индексами Миллера (211) идентифицировать не удалось. Воздействие плазмы привело к разрушению кристаллитов в пленке [17, 18].

На рис. 5. представлены фотографии поверхности тонкой пленки SnO_2 , полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л, до и после обработки в водородной плазме. Как видно из рис. 5, изменения происходят после обработки в водородной плазме в течение 9 мин. На поверхности образца наблюдаются темные вкрапления размером менее 5 мкм (см. рис. 5, г, выделены цветными линиями). Структура поверхности пленок, полученных из растворов с концентрацией ионов

Таблица 1

Электрическое сопротивление исследуемых пленок

Electrical resistance of the investigated films

Концентрация пленкообразующего раствора, моль/л	Электрическое сопротивление, кОм		
	Без обработки	30 с в O^+ -плазме	60 с в O^+ -плазме
0,08	2240 ± 427	1550 ± 146	226 ± 47
0,11	1867 ± 374	1180 ± 102	278 ± 61
0,14	3255 ± 858	1310 ± 151	159 ± 17

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности пленки SnO_2 , полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, после обработки в кислородной плазме в течение 60 с

Fig. 2. SEM image of the surface of the SnO_2 film obtained from the $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ film-forming system with a tin ion concentration of 0.08 mol/L, after treatment in oxygen plasma for 60 s

Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности пленок SnO_2 , полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ с концентрацией ионов олова 0,14 моль/л:

a — после нанесения пленки; *б* — после 60 с обработки в кислородной плазме

Fig. 3. SEM images of the surface of SnO_2 films obtained from the $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ film-forming system with a tin ion concentration of 0.14 mol/L: (a) after applying the film; (b) after 60 s treatment in oxygen plasma

Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленок SnO_2 :

a — после нанесения; *б, в* — после обработки в кислородной плазме в течение 30 и 60 с соответственно

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SnO_2 films: (a) after application; (b, c) after treatment in oxygen plasma for 30 and 60 s, respectively

олова 0,12 и 0,2 моль/л без обработки и при обработке водородной плазмой в течение 3 и 6 мин, аналогична структуре пленок, приведенной на рис. 5.

На рис. 6 представлены фотографии поверхности пленок SnO_2 , полученных из растворов с концентрацией ионов олова 0,12, 0,16 и 0,2 моль/л после обработки водородной плазмой в течение 9 мин. Из рис. 6, *a*, видно, что на поверхности образца, полученного из растворов с концентрацией 0,12 моль/л, присутствуют вкрапления квадратной формы размером до 15 мкм (выделены цветными линиями). На поверхности образцов, полученных из растворов с концентрацией 0,16 и 0,2 моль/л, наблюдаются темные вкрапления круглой формы (см. рис. 6, *б* и *в*). Следует отметить, что на поверхности образца, полученного из раствора с концентрацией 0,2 моль/л, таких вкраплений меньше [6, 19, 20].

После нанесения пленок SnO_2 и их обработки водородной плазмой снимали спектры пропускания (рис. 7). Как видно из рис. 7, на спектрах пропускания пленок, полученных из растворов с концентрацией ионов олова 0,12, 0,16 и 0,2 моль/л (рис. 7, *a—в*, кривая 2) присутствуют слабо выраженные интерференционные пики. Прозрачность образцов в видимой области спектра составляла 85—90 %. Обработка тонких пленок SnO_2 водородной плазмой в течение 3 мин. (рис. 7, *a* и *в*, кривая 3) приводит к уменьшению прозрачности на 0,5—2 % для образцов, полученных из растворов с концентрацией ионов олова 0,12 и 0,2 моль/л. Прозрачность образца, полученного из раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л, уменьшилась на 3 % в видимой области спектра. Дальнейшее увеличение длительности воздействия водородной плазмы до 6 и 9 мин. приводит к умень-

Рис. 5. Микрофотографии поверхности пленки SnO_2 , полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л:

а — без обработки; б—г — после обработки в водородной плазме в течение 3, 6 и 9 мин соответственно

Fig. 5. Micrographs of the surface of the SnO_2 film obtained from a film-forming solution with a tin ion concentration of 0.16 mol/L: (a) without processing; (b—d) after treatment in hydrogen plasma for 3, 6, and 9 minutes, respectively

Рис. 6. Микрофотографии поверхности пленок SnO_2 после обработки в течение 9 мин. водородной плазмой для различной концентрации пленкообразующего раствора, моль/л:

а — 0,12; б — 0,16; в — 0,2

Fig. 6. Micrographs of the surface of the SnO_2 films after processing for 9 minutes with hydrogen plasma for various concentrations of the film-forming solution, mol/L: (a) 0.12; (b) 0.16; (c) 0.2

Рис. 7. Спектры пропускания тонких пленок SnO_2 , полученных из растворов с различной концентрацией ионов олова, моль/л: а — 0,12; б — 0,16; в — 0,2; (1 — стеклянная подложка; 2 — пленка SnO_2 после нанесения; 3—5 — пленки после обработки водородной плазмой в течение 3, 6 и 9 мин. соответственно)

Fig. 7. Transmission spectra of SnO_2 thin films obtained from solutions with different concentrations of tin ions, mol/L: (a) 0.12; (b) 0.16; (c) 0.2; (1) glass substrate; (2) SnO_2 film after application; (3—5) films after treatment with hydrogen plasma for 3, 6, and 9 minutes, respectively

шению прозрачности пленок на 0,5—1,0 % (рис. 7, а—в, кривые 4 и 5). В длинноволновой области спектра прозрачность пленок, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,2 моль/л, изменяется в пределах точности измерений.

По имеющимся интерференционным пикам были рассчитаны толщина пленки, коэффициент экстинкции, коэффициент преломления пленки и коэффициент поглощения. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2 после обработки водородной плазмой в течение 3 мин. толщина пленки увеличилась, вероятно, за счет уменьшения плотности. Произошло увеличение коэффициента поглощения. Как отмечалось ранее [10—12], водород, являясь восстановителем и находясь в химически активном (ионизированном) состоянии, восстанавливает часть молекул SnO_2 до SnO :

Образующийся в результате реакции оксид олова (SnO) обладает черно-синим или коричневаточерным цветом. Образование молекул SnO приводит к снижению прозрачности (см. рис. 8).

Восстановление диоксида олова до металлического олова маловероятно из-за отсутствия уменьшения коэффициента пропускания в длинноволновой области спектра. Исходя из теоретических соображений, обработка кислородной плазмой приводит к заполнению вакансий кислорода, что и вызывает увеличение поверхностного сопротивления пленок диоксида олова. Сопротивление пленок без обработки зависит от концентрации пленкообразующего

Таблица 2

Параметры пленок, рассчитанные из спектров пропускания
Film parameters calculated from transmission spectra

Параметр пленки	Без обработки	3 мин. в H^+ плазме
Толщина пленки, нм	158,8	168,5
Коэффициент экстинкции	0,021	0,024
Коэффициент преломления пленки	1,669	1,632
Коэффициент поглощения пленки	$4,978 \cdot 10^3$	$5,402 \cdot 10^3$

раствора. Пленки, полученные из растворов с меньшей концентрацией, обладают меньшей толщиной, что приводит к увеличению сопротивления образца. Обработка водородной плазмой в течение 3 мин привела к уменьшению сопротивления образцов, примерно в 1,5 раза, за счет увеличения кислородных вакансий под воздействием водородной плазмы.

Обработка в водородной плазме в течение 6 мин привела к дальнейшему снижению сопротивления. Например, сопротивление пленок, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,2 моль/л, уменьшилось в 1,2 раза. Происходит дальнейшее увеличение кислородных вакансий под воздействием плазмы, однако, образуется аморфная и кристаллическая фаза SnO . Оксид олова SnO — это полупроводник p- или n-типа проводимости в зависимости от условий получения, но с большим, чем у SnO_2 , сопротивлением. Обработка в течение 9 мин в водородной плазме обусловила увеличение

сопротивления, вероятно, за счет разрушений кристаллитов SnO_2 .

На рис. 8 приведено изменение прозрачности пленок в зависимости от длительности воздействия водородной плазмы при длине волны 550 нм.

Как видно из рис. 8, кривая 1, прозрачность пленки, полученной из раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л, меняется с 90,1 до 87,4 %. Прозрачность остальных образцов сильнее зависит от длительности воздействия водородной плазмы [21—23]. Прозрачность образца, полученного из раствора с концентрацией ионов олова 0,2 моль/л, меняется с 88,0 до 84,2 %. Наибольшее воздействие водородная плазма оказала на пленку, полученную из раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л. Ее прозрачность (при $\lambda = 550$ нм) меняется от 89,5 до 81,3 %. Количество, образованных на поверхности образцов черных вкраплений SnO (см. рис. 9) влияет на прозрачность пленок. Наибольшее количество таких вкраплений наблюдалось на поверхности образцов, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л: прозрачность этого образца снизилась на 8,2 %. Наименьшее — на поверхности образцов, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л: прозрачность снизилась на 2,7 %.

На рис. 9 представлена рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки SnO_2 , полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией 0,36 моль/л.

Из рис. 9 видно, что полученный спектр имеет высокий уровень шума. Наблюдается гало с максимумом на $20\text{—}25^\circ$, соответствующее аморфной составляющей. Пики от исследуемой тонкой пленки лишь слегка угадываются. Для выделения сигнала был использован способ повышения уровня (отношения) сигнал—шум при применении «принципа затухания помехи», заключающийся в синхронизации частотно—временных элементов входного сигнала и затем суммирования всех частотно—временных элементов входного сигнала, сформированных на передающей стороне, для которых частотно—временные параметры реализации шума, принимаемого с сигналом в одной и той же полосе, должны удовлетворять условиям независимости для случайных величин [14].

Однако выделение сигнала отраженных рентгеновских лучей от кристаллов размером менее 100 нм не произошло. Выделить сигнал отраженных рентгеновских лучей от кристаллов размером порядка 5 нм на аморфной подложке возможно при использовании фотографического метода регистрации сигнала, малом угле наклона (5°) рентгеновского излучения и экспозиции образцов в течение 35 ч [15]. Для этого необходимо специфическое рентгеновское оборудование и длительная экспозиция. Уменьшение времени экспозиции дает способ [16],

Рис. 8. Пропускание при длине волны 550 нм пленок SnO_2 , полученных из растворов с различной концентрацией ионов олова, моль/л: 1 — 0,12; 2 — 0,16; 3 — 0,2

Fig. 8. Transmission at a wavelength of 550 nm for SnO_2 films obtained from solutions with different concentrations of tin ions, mol/L: (1) 0.12; (2) 0.16; (3) 0.2

Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки SnO_2 , полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией 0,36 моль/л на стеклянной подложке

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of a thin SnO_2 film obtained from a film-forming solution with a concentration of 0.36 mol/L on a glass substrate

основанный на том, что полезный сигнал выделяют из шума путем сочетания двух действий: накопление отклонений от среднего значения спектра вдоль спектра (горизонтальное накопление) и усреднение спектра по времени (вертикальное накопление). Способ позволяет достигнуть того же отношения сигнал/шум, что и используемый в спектроскопии магнитного резонанса стандартный способ усреднения по времени (вертикального накопления спектра), за время, примерно на два порядка меньшее [24]. Однако может иметь место существенное искажение формы сигнала при исследовании нанобъектов на аморфных или поликристаллических

Рис. 10. Сигнал от стеклянной подложки:
а — исходный; б — накопленный

Fig. 10. Signal from glass substrate: (a) original; (б) accumulated

подложках из-за низкого отношения сигнал/шум и наличия искажающего фонового сигнала. Кроме того, исходный сигнал в результате накопления по горизонтали получается в интегральной форме, т. е. в виде сигнала поглощения, что в ряде случаев представляет существенные неудобства для анализа [6, 25]. В данной работе осуществлялось снятие спектра пустой подложки, накопление фонового сигнала вдоль спектра на интервале, ограниченном параметром порядка. Далее проводилось вычитание накопленного сигнала подложки, от накопленного сигнала подложки с тонкой пленкой SnO_2 . На рис. 10 представлены исходный сигнал и накопленный спектр от стеклянной подложки.

Из рис. 10, а видно, что наблюдаемый широкий пик с вершиной на 20—25°, соответствующий аморфной составляющей, принадлежит стеклян-

ной подложке. Из рис. 10, б видно, что уровень белого шума значительно уменьшен. Накопление вдоль спектра — в соответствии с правилом $S_i =$

$$= \frac{1}{(2n+1)} \sum_{i-n}^{i+n} X_j.$$

При этом белый шум уменьшается в $\sqrt{2n+1}$ раз. Параметр порядка, в данном случае, составлял $n = 50$.

На рис. 11 приведен накопленный сигнал от тонкой пленки SnO_2 на стеклянной подложке и спектр, после вычитания накопленного сигнала подложки, от накопленного сигнала подложки с тонкой пленкой.

Из рис. 11, б видно, что уровень белого шума значительно уменьшен. Однако анализ кристаллографических плоскостей исследуемого образца затруднителен. Как видно из рис. 11, б сигнал от тонкой

Рис. 11. Сигнал от тонкой пленки SnO_2 на стеклянной подложке:

а — накопленный сигнал; б — после вычитания сигнала подложки

Fig. 11. Signal from a thin film of SnO_2 on a glass substrate: (a) accumulated signal; (б) after subtraction of the substrate signal

пленки SnO_2 выделен в достаточной мере и может быть проанализирован. На рис. 11, б видны четыре пика на углах $2\theta = 26,6^\circ, 33,9^\circ, 37,8^\circ$ и $51,7^\circ$, соответствующие отражениям от кристаллографических плоскостей $\text{SnO}_2(110)$, $\text{SnO}_2(101)$, $\text{SnO}_2(200)$ и $\text{SnO}_2(211)$ соответственно. Это показывает возможность увеличения отношения сигнал/шум для спектров от тонких (нанометровой толщины) пленок SnO_2 на аморфных или поликристаллических подложках, с использованием методик, изложенных в работах [5, 6, 26, 27].

Закключение

Кислородная и водородная плазмы оказывают большее воздействие на пленки SnO_2 , полученные из раствора пятиводного тетраоксида олова в 97%-ном этаноле с различной концентрацией ионов олова. Возможно, это связано с большей пористостью образца и, следовательно, с увеличением поверхности соприкосновений ионизированных газов с материалом пленки. После обработки кислородной плазмой пленок, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, прозрачность увеличилась на 3—5 % в видимой области спектра. Обработка в течение 30 с в кислородной плазме пленок, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л, привела к увеличению прозрачности в видимой области спектра на 1—3 %. Увеличение длительности обработки до 60 с вызвало уменьшение прозрачности в видимой области спектра и увеличение в длинноволновой части спектра. Прозрачность образцов, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,14 моль/л, уменьшалась с увеличением длительности обработки.

Предполагается, что под воздействием восстановительных свойств водородной плазмы происходит образование оксида олова. Восстановление диоксида олова до металлического олова маловероятно из-за отсутствия уменьшения коэффициента пропускания в длинноволновой области спектра. Обработка водородной плазмой в течение 3 мин привела к уменьшению сопротивления образцов примерно в 1,5 раза за счет увеличения кислородных вакансий под воздействием водородной плазмы. Обработка в водородной плазме в течение 6 мин приводит к дальнейшему снижению сопротивления из-за образования аморфной и кристаллической фаз оксида олова SnO , обладающего большим, чем у SnO_2 сопротивлением. Обработка в течение 9 мин в водородной плазме приводит к увеличению сопротивления, вероятно, за счет разрушений кристаллитов SnO_2 . Уменьшение сопротивления тонких пленок SnO_2 после обработки в водородной плазме в течение 3 мин без значительного уменьшения прозрачности

способствует применению слоев диоксида олова в качестве прозрачных электродов.

Библиографический список

1. Lee S.Y., Cho S.H., Cho Y.S., Kim S.J., Kim S.H. Carbon black and titanium interlayers between zinc oxide photo electrode and fluorine-doped tin oxide for dye-sensitized solar cells. *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2019; 19(7): 4260—4264. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16269>
2. Demir E., Aydin M., Arie A.A., Demir-Cakan R. Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium-ion batteries. *J. Alloys and Compounds*. 2019; 788: 1093—1102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.264>
3. Park B.E., Park J., Lee S., Lee S., Kim W.H., Kim H. Phase-controlled synthesis of SnO_x thin films by atomic layer deposition and post-treatment. *Applied Surface Science*. 2019; 480: 472—477. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.013>
4. 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 SnO_2 thin films. *Materials Today: Proceedings*. 2020; 25(1): 83—87. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.053>
5. Kiliç C., Zunger A. Observation of solitary elastic surface pulses. *Physical Review Letters*. 2002; 88: 076104—2—076104—4.
6. Томпакова Н.М., Дмитриева Е.А., Грушевская Е.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Мухамедшина Д.М., Мить К.А. Влияние трехминутной обработки водородной плазмой на структуру и свойства тонких пленок SnO_2 . *Вестник КазГУ. Сер. физическая*. 2019; 71(4): 67—74. <https://doi.org/10.26577/RCPH-2019-i4-9>
7. Fedosimova A.I., Baytimbetova B.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Ryabikin Yu.A., Temiraliyev A.T. Noise alignment for thin SnO_2 films. *XX International Sol-Gel Conference, The Next Generation*. St. Petersburg (Russia); 2019: 457.
8. Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Грушевская Е.А., Мурзалинов Д.О., Серикканов А.С., Томпакова Н.М., Федосимова А.И. Влияние трехминутного воздействия кислородной плазмы на свойства пленок оксида олова. *Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ЭЛЕМИ»*. Алматы (Казахстан); 2020: 197.
9. Cui H.T., Zheng Z.Q. Electrically conductive $\text{TiO}_2/\text{indium tin oxide}$ coated glass substrates with high visible light transparency prepared by an electrodeposition method. *Thin Solid Films*. 2019; 691: 137612. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137612>
10. Mohammad T., Kumar V., Dutta V. Spray deposited indium doped tin oxide thin films for organic solar cell application. *Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures*. 2020; 117: 113793. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113793>
11. Ozen Y., Candan I. SnO_2 interlayer effects on the inverted polymer solar cells. *Chemical Physics Letters*. 2020; 740: 137078. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137078>
12. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface science*. 2005; 79: 47—154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
13. Zhang R.Y., Zhu F.F., Dong Y., Wu X.M., Sun Y.H., Zhang D.R., Zhang T., Han M.L. Function promotion of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ catalyst for biodiesel production from sewage sludge. *Renewable Energy*. 2020; 147(1): 275—283. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.141>
14. Chen Z., Fan T.T., Zhang Y.Q., Xiao J., Gao M.R., Du-an N.Q., Zhang J. Zhang J., Li J.-H., Liu Q., Yi X., Luo J.-L. Wavy SnO_2 catalyzed simultaneous reinforcement of carbon dioxide adsorption and activation towards electrochemical conversion of CO_2 to HCOOH . *Applied Catalysis B—environmental*. 2020; 261: 118243. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118243>
15. Zhang B., Wang Y., Zhang J., Chen S., Sun L. Well-dispersed SnO_2 nanocrystals on n-doped carbon nanowires as

efficient electrocatalysts for carbon dioxide reduction. *Journal of Energy chemistry*. 2020; 41: 7—14. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2019.04.022>

16. Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Serikkanov A.S., Temiraliyev A.T. sensitivity to ethanol vapour of thin films SnO₂ doped with fluorine. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2019; 21(1): 13—17. <https://doi.org/10.18321/ectj781>

17. 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; 433(1): 73—79. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170x.9>

18. Manikandan V., Petrila I., Vigneselvan S., Mane R.S., Vasile B., Dharmavarapu R., Lundgaard S., Juodkakis S., Chandrasekaran J. A reliable chemiresistive sensor of nickel-doped tin oxide (Ni-SnO₂) for sensing carbon dioxide gas and humidity. *RSC Advances*. 2020; 10(7): 3796—3804. <https://doi.org/10.1039/c9ra09579a>

19. Somjaijaroen N., Sakdanuphab R., Chanlek N., Chirawatkul P., Sakulkalavek A. Simultaneous O₂ plasma and thermal treatment for improved surface conductivity of Cu-doped SnO₂ films. *vacuum*. 2019; 166: 212—217. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.017>

20. Stuckert E.P., Fisher E.R. Ar/O₂ and H₂O plasma surface modification of SnO₂ nanomaterials to increase surface oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015; 208: 379—388. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.049>

21. Seo H.B., Bae B.S., Bang H.I., Yun E.J. Effects of plasma treatment on the composition and phase changes of sputter-deposited SnO_x thin films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020; 20(1): 197—205. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17225>

22. Neeraj K.M., Kumar Ch., Kumar A., Kumar M., Chaudhary P., Rajeev Singh. Structural and optical properties of SnO₂-Al₂O₃ nanocomposite synthesized via sol-gel route. *Materials science-poland*. 2015; 33(4): 714—718. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0101>

23. Ярмонов А.Н., Ларионов Д.Д., Яхиханов Р.Р. Получение оптически прозрачных токопроводящих покрытий термическим испарением. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2015; 17(2(4)): 936—939.

24. Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A. 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; 40(1): 31—36. <https://doi.org/10.1134/s1087659614010076>

25. 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; 21: 57—61. <https://doi.org/10.18321/ectj791>

26. Грушевская Е.А., Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Рябикин Ю.А., Темиралиев А.Т., Федосимова А.И. Способ увеличения отношения сигнал/шум в ЭПР спектроскопии. *Вестник КазНУ*. 2018; (2): 76—82.

27. Zhukov R.N., Kiselev D.A., Shcherbachev K.D., Voronova M.I., Ksenich S.V., Temirov A.A., Timushkin N.G., Chichkov M.V., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Synthesis and nanoscale characterization of LiNbO₃ thin films deposited on Al₂O₃ substrate by RF magnetron sputtering under electric field. *J. of Nano- and Electronic Physics*. 2017; 8(4): 04025. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04025](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04025)

References

1. Lee S.Y., Cho S.H., Cho Y.S., Kim S.J., Kim S.H. Carbon black and titanium interlayers between zinc oxide photo electrode and fluorine-doped tin oxide for dye-sensitized solar cells. *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2019; 19(7): 4260—4264. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16269>

2. Demir E., Aydin M., Arie A.A., Demir-Cakan R. Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium-ion batteries. *J. Alloys and Compounds*. 2019; 788: 1093—1102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.264>

3. Park B.E., Park J., Lee S., Lee S., Kim W.H., Kim H. Phase-controlled synthesis of SnO_x thin films by atomic layer deposition and post-treatment. *Applied Surface Science*. 2019; 480: 472—477. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.013>

4. 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; 25(1): 83—87. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.053>

5. Kiliç C., Zunger A. Observation of solitary elastic surface pulses. *Physical Review Letters*. 2002; 88: 076104—2—076104—4.

6. Tompakova N.M., Dmitriyeva E.A., Grushevskaya E.A., Lebedev I.A., Serikkanov A.S., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A. Effect of three-minute hydrogen plasma treatment on the structure and properties of SnO₂ thin films. *Recent Contributions to Physics*. 2019; 71(4): 67—74. (In Russ.). <https://doi.org/10.26577/RCPh-2019-i4-9>

7. Fedosimova A.I., Baytimbetova B.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Ryabikin Yu.A., Temiraliyev A.T. Noise alignment for thin SnO₂ films. *XX International Sol-Gel Conference, The Next Generation*. St. Petersburg (Russia); 2019: 457.

8. Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Grushevskaya E.A., Murzalinov D.O., Serikkanov A.S., Tompakova N.M., Fedosimova A.I. The effect of three-minute exposure of oxygen plasma on the properties of tin oxide films. *Materials of the international scientific conference of students and young scientists "FARABI ÖLEMI"*. Almaty (Kazakhstan); 2020: 197. (In Russ.)

9. Cui H.T., Zheng Z.Q. Electrically conductive TiO₂/indium tin oxide coated glass substrates with high visible light transparency prepared by an electrodeposition method. *Thin Solid Films*. 2019; 691: 137612. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137612>

10. Mohammad T., Kumar V., Dutta V. Spray deposited indium doped tin oxide thin films for organic solar cell application. *Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures*. 2020; 117: 113793. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113793>

11. Ozen Y., Candan I. SnO₂ interlayer effects on the inverted polymer solar cells. *Chemical Physics Letters*. 2020; 740: 137078. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137078>

12. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface science*. 2005; 79: 47—154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>

13. Zhang R.Y., Zhu F.F., Dong Y., Wu X.M., Sun Y.H., Zhang D.R., Zhang T., Han M.L. Function promotion of SO₄²⁻/Al₂O₃-SnO₂ catalyst for biodiesel production from sewage sludge. *Renewable Energy*. 2020; 147(1): 275—283. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.141>

14. Chen Z., Fan T.T., Zhang Y.Q., Xiao J., Gao M.R., Du-an N.Q., Zhang J. Zhang J., Li J.-H., Liu Q., Yi X., Luo J.-L. Wavy SnO₂ catalyzed simultaneous reinforcement of carbon dioxide adsorption and activation towards electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH. *Applied Catalysis B-environmental*. 2020; 261: 118243. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019>

15. Zhang B., Wang Y., Zhang J., Chen S., Sun L. Well-dispersed SnO₂ nanocrystals on n-doped carbon nanowires as efficient electrocatalysts for carbon dioxide reduction. *Journal of Energy chemistry*. 2020; 41: 7—14. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2019.04.022>

16. Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Serikkanov A.S., Temiraliyev A.T. Sensitivity to ethanol vapour of thin films SnO₂ doped with fluorine. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2019; 21(1): 13—17. <https://doi.org/10.18321/ectj781>
17. 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; 433(1): 73—79. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170x.9>
18. Manikandan V., Petrila I., Vignesvelan S., Mane R.S., Vasile B., Dharmavarapu R., Lundgaard S., Juodkazis S., Chandrasekaran J. A reliable chemiresistive sensor of nickel-doped tin oxide (Ni-SnO₂) for sensing carbon dioxide gas and humidity. *RSC Advances*. 2020; 10(7): 3796—3804. <https://doi.org/10.1039/c9ra09579a>
19. Somjaijaroen N., Sakdanuphab R., Chanlek N., Chirawatkul P., Sakulalavek A. Simultaneous O₂ plasma and thermal treatment for improved surface conductivity of Cu-doped SnO₂ films. *vacuum*. 2019; 166: 212—217. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.017>
20. Stuckert E.P., Fisher E.R. Ar/O₂ and H₂O plasma surface modification of SnO₂ nanomaterials to increase surface oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015; 208: 379—388. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.049>
21. Seo H.B., Bae B.S., Bang H.I., Yun E.J. Effects of plasma treatment on the composition and phase changes of sputter-deposited SnO_x thin films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020; 20(1): 197—205. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17225>
22. Neeraj K.M., Kumar Ch., Kumar A., Kumar M., Chaudhary P., Rajeev Singh. Structural and optical properties of SnO₂-Al₂O₃ nanocomposite synthesized via sol-gel route. *Materials science-poland*. 2015; 33(4): 714—718. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0101>
23. Yarmonov A.N., Larionov D.D., Yakhikhanov R.R. Obtaining optically transparent conductive coatings by thermal evaporation. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2015; 17(2(4)): 936—939. (In Russ.)
24. Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A. 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; 40(1): 31—36. <https://doi.org/10.1134/s1087659614010076>
25. 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; 21: 57—61. <https://doi.org/10.18321/ectj791>
26. Grushevskaya E.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Ryabikin Yu.A., Temiraliyev A.T., Fedosimova A.I. A method for increasing the signal-to-noise ratio in EPR spectroscopy. *Vestnik KazNU*. 2018; (2): 76—82. (In Russ.)
27. Zhukov R.N., Kiselev D.A., Shcherbachev K.D., Voronova M.I., Ksenich S.V., Temirov A.A., Timushkin N.G., Chichkov M.V., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Synthesis and nanoscale characterization of LiNbO₃ thin films deposited on Al₂O₃ substrate by RF magnetron sputtering under electric field. *J. of Nano- and Electronic Physics*. 2017; 8(4): 04025. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04025](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04025)

Информация об авторах / Information about the authors

Томпакова Назгуль Меиркановна — сениор-лектор, магистр физики, Сатпаев Университет, Республика Казахстан, Алматы, ул. Сатпаева, 22А. ORCID: 0000-0003-1881-2886; nazgulyai@mail.ru

Полисан Андрей Андреевич — доктор техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия, ORCID: 0000-0002-1226-0382; apolisan@mail.ru

Nazgul M. Tompakova: Senior-Lecturer, Master of Physics, Satbayev University, 22A Satpayev Str., Alma-Ata 050013, Kazakhstan, ORCID: 0000-0003-1881-2886

Andrey A. Polisan — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Research Technological University "MISiS", 4 Leninsky Prospekt, Moscow, 119049, Russia, ORCID: 0000-0002-1226-0382, apolisan@mail.ru