

УДК 539.23

Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава

Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневиц

Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, г. Минск 220030, Беларусь

Поступила 29.04.2019

Принята к печати 10.06.2019

Цель работы – разработка методики синтеза пленок оксидов олова различного стехиометрического состава, характеризующихся высокими электропроводностью и коэффициентом пропускания света в УФ- и видимом диапазоне электромагнитного спектра, для дальнейшего их применения в качестве датчиков влажности и газов, а также электродов для электро- и фотокаталитических преобразователей.

Нестехиометрические пленки $\text{SnO}/\text{SnO}_2/\text{SnO}_{2-\delta}$ были синтезированы методом реактивного магнетронного распыления олова на стеклянные подложки в плазме аргона с добавлением кислорода и последующим термическим окислением формируемых слоев на воздухе. Для изменения структурных, оптических и электрических свойств пленок и подбора оптимальных параметров синтеза варьировались содержание кислорода в процессе напыления и температура отжига на воздухе в диапазонах 0–2 об. % и 200–450 °С соответственно. Характеризация пленок проводилась с использованием 4-х зондового метода измерений электрического сопротивления, рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии пропускания света.

В результате комплексного анализа структурных, оптических и электрических свойств пленок установлено, что для получения наиболее прозрачных и проводящих покрытий, перспективных для использования в качестве датчиков влажности и газов, а также в фотоэлектрических устройствах, оптимальными параметрами синтеза являются: содержание кислорода в аргоновой плазме в процессе напыления $\approx 0,8\text{--}1,2$ об. %, температура отжига на воздухе $\approx 350\text{--}375$ °С. При этом формируется поликристаллическая пленка, в которой преобладает фаза диоксида олова, содержащая структурные дефекты (кислородные вакансии), обеспечивающие сочетание высоких электропроводности и коэффициента пропускания в видимой и УФ-области электромагнитного спектра.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, оксид олова, стехиометрический состав, спектры пропускания, электропроводность.

DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150

Адрес для переписки:

В.К. Ксеневиц
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, г. Минск 220030, Беларусь
e-mail: ksenevich@bsu.by

Address for correspondence:

V.K. Ksenevich
Belarusian State University,
Nezavisimosty Ave., 4, Minsk 220030, Belarus
e-mail: ksenevich@bsu.by

Для цитирования:

Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневиц.
Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава.
Приборы и методы измерений.
2019. – Т. 10, № 2. – С. 138–150.
DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150

For citation:

D.V. Adamchuk, V.K. Ksenevich
[Control of Electrical and Optical Parameters of Humidity Sensors Active Elements Based on Tin Oxides Films with Variable Composition].
Devices and Methods of Measurements.
2019, vol. 10, no. 2, pp. 138–150 (in Russian).
DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150

Control of Electrical and Optical Parameters of Humidity Sensors Active Elements Based on Tin Oxides Films with Variable Composition

D.V. Adamchuck, V.K. Ksenevich

Belarusian State University,
Nezavisimosty Ave., 4, Minsk 220030, Belarus

Received 29.04.2019

Accepted for publication 10.06.2019

Abstract

The aim of this work is development of technique for synthesis of tin oxides films with various stoichiometric composition, characterized by high electrical conductivity and light transmittance in the UV and visible range of the electromagnetic spectrum, for their further application as humidity and gas sensors, as well as electrodes for electro- and photocatalytic converters.

Nonstoichiometric $\text{SnO}/\text{SnO}_2/\text{SnO}_{2-\delta}$ films were synthesized by reactive magnetron sputtering of tin onto glass substrates in argon plasma with oxygen addition and with subsequent thermal oxidation of the formed layers in air. To change the structural, optical, and electrical properties of the films and to find out the optimal synthesis parameters, the oxygen content during the deposition process and the annealing temperature in air were varied in the range of 0–2 vol. % and of 200–450 °C, respectively. The characterization of the films was carried out using a 4-probe method for measuring the electrical resistance, X-ray diffraction, and optical spectroscopy of light transmission.

As a result of a comprehensive analysis of the structural, optical and electrical properties of the films, it was found that the optimal synthesis parameters to obtain the most transparent and conductive coatings promising for use as humidity, gas sensors and in photovoltaic devices are the following: oxygen content in argon plasma during sputtering process is $\approx 0,8\text{--}1,2$ vol. %, the annealing temperature in air is $\approx 350\text{--}375$ °C. In this case a polycrystalline film with high electrical conductivity and high transmittance in the visible and UV regions of the electromagnetic spectrum with prevailing of tin dioxide phase with structural defects (oxygen vacancies) is formed.

Keywords: reactive magnetron sputtering, tin oxide, stoichiometric composition, transmission spectra, electrical conductivity.

DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150

Адрес для переписки:

В.К. Ксеневиц
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, г. Минск 220030, Беларусь
e-mail: ksenevich@bsu.by

Address for correspondence:

V.K. Ksenevich
Belarusian State University,
Nezavisimosty Ave., 4, Minsk 220030, Belarus
e-mail: ksenevich@bsu.by

Для цитирования:

Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневиц.
Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава. Приборы и методы измерений. 2019. – Т. 10, № 2. – С. 138–150.
DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150

For citation:

D.V. Adamchuck, V.K. Ksenevich
[Control of Electrical and Optical Parameters of Humidity Sensors Active Elements Based on Tin Oxides Films with Variable Composition].
Devices and Methods of Measurements.
2019, vol. 10, no. 2, pp. 138–150 (in Russian).
DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150

Введение

Перспективность изучения прозрачных проводящих металлооксидных полупроводников обуславливается возможностью их практического применения в современной электронике и оптоэлектронике для создания гибких дисплеев, сенсорных панелей, прозрачных проводящих покрытий, энергосберегающих окон и др. [1]. В соединениях с кислородом олово проявляет две степени окисления (+2 и +4), поэтому существуют две устойчивые оксидные фазы: монооксид олова (SnO) и диоксид олова (SnO₂). SnO₂ широко используется в различных устройствах, например в качестве активного материала газоанализаторов [2, 3], датчиков влажности [4], катализаторов [5], электродов литий-ионных [6–8] и натрий-ионных [9] аккумуляторов и суперконденсаторов [11], оптических сенсоров [12] и оптико-электронных устройств [13], прозрачных проводящих электродов [15, 16]. Стехиометрический диоксид олова является широкозонным полупроводником ($E_g \approx 3,5\text{--}4$ эВ) и по величине электропроводности близок к диэлектрикам. Электрическая проводимость нестехиометрического диоксида олова существенным образом зависит от концентрации точечных дефектов (кислородных вакансий и вакансий в подрешетке олова), которые выступают в качестве доноров или акцепторов. В частности, высокая концентрация кислородных вакансий приводит к высокой электрической проводимости *n*-типа нестехиометрического диоксида олова [15–17]. Кроме того, отклонение от стехиометрического состава по кислороду на поверхности диоксида олова (SnO_{2- δ}) приводит к возможности адсорбирования полярных молекул с образованием слабых связей, посредством которых возможен перенос электронов к адсорбированным комплексам [18].

Перечисленные характеристики позволяют использовать нестехиометрический диоксид олова в качестве электродов для электро- и фотокаталитических преобразователей. Следует отметить, что эффективность процесса анодного окисления как органических, так и неорганических веществ, растворенных в воде на неметаллических (оксидных) анодах, всегда выше эффективности анодного окисления на металлических анодах [19]. Это обусловлено формированием на поверхности оксидного полупроводника барьерных адсорбционных слоев, состоящих из адсорбированных моногидратных центров и молекул воды [20],

увеличивающих эффективность протекания окислительно-восстановительных реакций.

Для ряда практических применений перспективным является использование смешанных оксидных материалов SnO/SnO₂. В частности, структуры на основе *p-n*-перехода между двумя фазами оксида олова предложено использовать для создания датчиков температуры [17], а также фотокаталитических преобразователей [21]. Следует отметить, что фазовый переход монооксида олова в диоксид олова еще не достаточно хорошо изучен [22]. Поэтому разработка методов синтеза пленок смешанного состава SnO/SnO₂ и исследование их структурных, электрических и оптических свойств представляет интерес как для практических применений, так и для изучения фазового перехода SnO→SnO₂.

Существует большое количество методик синтеза легированных и нелегированных тонких пленок из оксидов олова. Так, известны методы распылительного пиролиза [23], золь-гель методики [24], имеющие в своей схеме, как правило, стадии разложения термически нестабильных соединений олова, метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), лазерная абляция [25], твердофазный синтез [26], магнетронное [24, 25] и электронно-лучевое [28] распыление. Тонкие пленки оксида олова чаще всего синтезируют в одной из фаз SnO и/или SnO₂ [29]. Альтернативным методом получения пленок SnO₂ является термическое окисление тонких пленок напыленного металла [30, 31]. Этот метод отличается простотой процесса испарения металлического олова благодаря низкой температуре плавления и достаточно легкого последующего окисления.

Цель работы – разработка методики синтеза пленок оксидов олова различного стехиометрического состава, характеризующихся высокими электропроводностью и коэффициентом пропускания света в УФ- и видимом диапазоне электромагнитного спектра, для дальнейшего их применения в качестве датчиков влажности и газов, а также электродов для электро- и фотокаталитических преобразователей.

Методики синтеза пленок и измерений их параметров

Предлагаемая в настоящей работе методика, позволяющая синтезировать пленки оксидов олова смешанного состава (SnO/SnO₂), состоит из нескольких этапов:

1) реактивное магнетронное напыление тонкой пленки, состоящей из металлического олова и оксидов олова;

2) проведение окислительного отжига на воздухе.

В качестве рабочего газа использовались аргон либо смесь аргона с кислородом, содержание которого варьировалось в диапазоне 0,4–2 об. %. В качестве мишени использовалось металлическое олово чистотой не менее 99,99 %. В процессе распыления атомы олова реагируют с кислородом, что приводит к образованию на подложке пленки из металлооксидных соединений. Метод реактивного магнетронного распыления характеризуется высокой скоростью осаждения и хорошей адгезией пленок. Изменение фазового состава, кристаллической структуры и толщины пленок может осуществляться посредством варьирования потенциала смещения, давления и состава газовой среды, а также времени распыления [32]. Одним из главных достоинств реактивного магнетронного распыления является возможность низкотемпературного осаждения. Это позволяет формировать нестехиометрические поликристаллические слои на различных подложках. Для напыления использовался вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Напыление проводилось на постоянном токе при давлении рабочего газа 5–7 Па и напряжении постоянного смещения 200 В. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 3 см. Толщина напыляемых пленочных покрытий регулировалась длительностью процесса распыления при фиксированном значении подаваемого напряжения смещения. Магнитная система магнетрона ВУП-5М концентрирует плазму тлеющего разряда в основном вне центра мишени, над которым размещается подложка [32]. Это позволяет уменьшить распыление атомов с поверхности растущей пленки, однако особенностью функционирования данной системы является ее требовательность к чистоте рабочего газа, который из-за расположения плазмы вне центра мишени большее время взаимодействует с распыляемым материалом. Следует отметить, что скорость осаждения в случае реактивного напыления существенно уменьшается (от 25 нм/мин при напылении в среде чистого аргона до 10 нм/мин при добавлении 2 об. % кислорода).

Для дальнейшего окисления полученных пленок проводился двухстадийный отжиг на

воздухе. Первая стадия включала нагрев пленки до 200 °С (вблизи температуры плавления Sn) и изотермический отжиг на протяжении 2 ч. Вторая стадия заключалась в нагреве до температур 300–450 °С и изотермическом отжиге в течение 1 ч.

Изменение и контроль температуры и времени окисления пленок позволяет воспроизводимо варьировать содержание кислорода в системе Sn–O (степень нестехиометричности по кислороду), так как в процессе окисления проходят все возможные фазовые превращения от металлического олова до высших оксидов с различной степенью дефектности по стехиометрическому составу [33].

Регистрация оптических спектров пропускания и отражения пленок, нанесенных на стеклянные подложки, проводилась с использованием спектрофотометра *PHOTON RT* в спектральном диапазоне 200–3000 нм. Спектральное разрешение прибора составляет 1,2 нм, погрешность измерения $\leq 0,05$ %.

Обработка спектров пропускания проводилась с использованием конвертной методики, описанной в [34–36]. Данная методика применяется при условии слабого поглощения тонкой пленкой и высокой прозрачности подложки, толщина которой намного больше толщины пленки. По измеренным спектрам пропускания были построены конвертные кривые $T_M(\lambda)$ и $T_m(\lambda)$ путем экстраполяции экспериментальных значений интерференционных максимумов и минимумов на спектрах пропускания. Зависимость показателя преломления от длины волны $n(\lambda)$ исследуемых тонких пленок определялась из соотношения [34, 35]:

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2 - n_s^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

В формуле (1) n_s – показатель преломления подложки, который определяется из уравнения:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}, \quad (2)$$

где T_s – коэффициент пропускания подложки.

Для стеклянных подложек, использованных в данной работе, $T_s = 0,9$. Таким образом, из уравнения (2) получается, что $n_s = 1,595$. По рассчитанным зависимостям показателя преломления получены спектры поглощения по формуле [35, 36]:

$$a(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n(\lambda) - 1)(n(\lambda) - n_s) \left[\left(\frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{1/2} + 1 \right]}{(n(\lambda) + 1)(n(\lambda) + n_s) \left[\left(\frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{1/2} - 1 \right]} \right]. \quad (3)$$

Для определения толщины исследуемых пленок использовалось уравнение [34]:

$$d = \frac{a\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}, \quad (4)$$

где λ_1 и λ_2 – длины волн, которые соответствуют соседним экстремальным точкам на спектре пропускания.

Коэффициент поглощения a выражается как функция энергии падающего фотона $h\nu$ [37]:

$$a = \frac{A(h\nu - E_g)}{h\nu}, \quad (5)$$

где A и n – постоянные; E_g – ширина запрещенной зоны. $A = 1$ для двух соседних экстремумов одного типа (max – max, min – min) и $A = 0,5$ для двух соседних экстремумов противоположного типа (max – min, min – max).

Для прямых переходов $n = 1/2$ или $n = 2/3$, а для непрямых переходов $n = 2$ или 3 , в зависимости от того, разрешены они или запрещены соответственно. SnO_2 является материалом с прямой запрещенной зоной. Ширина запрещенной зоны может быть получена посредством линейной аппроксимации края полосы пропускания на графике зависимости $(ah\nu)^2$ от энергии фотона ($h\nu$).

Рентгеноструктурный анализ пленок диоксида олова проведен с помощью рентгеновского дифрактометра *Ultima IV RIGAKU* в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0,15406 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора *D/teX*.

Обсуждение экспериментальных результатов

В ходе разработки методики синтеза пленок оксидов олова различного стехиометрического и фазового состава методом магнетронного распыления с последующим отжигом на воздухе нами

обнаружено, что одним из наиболее критичных параметров, позволяющих управлять величиной электропроводности и коэффициента пропускания в видимом и УФ-диапазоне электромагнитного спектра в широком диапазоне, является величина объемного содержания кислорода в аргон-кислородной плазме в процессе напыления. Так, при распылении олова в плазме аргона (без добавления кислорода) сопротивление пленок несущественно зависит от температуры последующего отжига на воздухе, как видно из рисунка 1, на котором показаны зависимости поверхностного сопротивления синтезированных пленок оксидов олова от температуры окислительного отжига на воздухе. На данном рисунке показаны значения поверхностного сопротивления синтезированных пленок, полученных магнетронным напылением в атмосфере аргона (кривая 1) и реактивным магнетронным напылением (при добавлении в инертную среду 1 об. % и 2 об. % кислорода – кривые 2 и 3 соответственно). Видно, что добавление в плазму аргона небольшого количества кислорода ($\approx 0,8$ – $1,2$ об. %) позволяет подобрать температуру отжига на второй стадии (≈ 350 – 375 °C), обеспечивающую получение наиболее проводящих пленок. При дальнейшем увеличении содержания кислорода в аргон-кислородной плазме последующий отжиг на воздухе не позволяет получать высокопроводящие оксидные пленки.

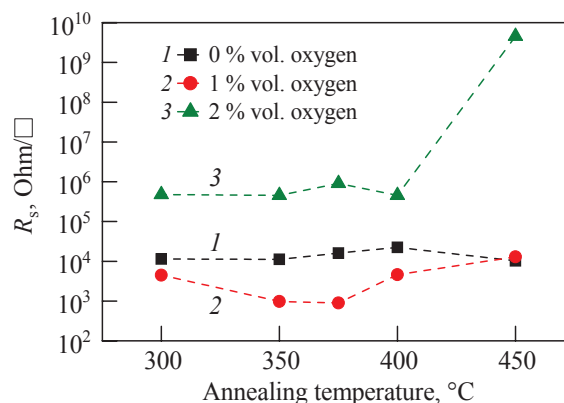
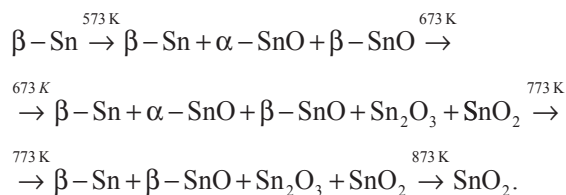


Рисунок 1 – Зависимость поверхностного сопротивления пленок, синтезированных в аргонной плазме при различном содержании кислорода, от температуры окислительного отжига на второй стадии: 1 – 0 об. % кислорода, 2 – 1 об. % кислорода, 3 – 2 об. % кислорода

Figure 1 – Dependence of surface resistivity films synthesized in argon plasma with different oxygen content on the second stage annealing temperature: 1 – 0 % vol. oxygen, 2 – 1 % vol. oxygen, 3 – 2 % vol. oxygen

Полученные нами результаты связаны с особенностями окислительного процесса в пленках. В результате термического нагрева тонкой металлической пленки возможно протекание нескольких одновременных процессов, наиболее важными из которых являются изменения фазового состава пленок и концентрации точечных дефектов (в частности, кислородных вакансий). Следует отметить, что плотность оксидной пленки отличается от плотности олова не более чем на 10 %, т. е. не происходит ее существенной деформации из-за возникающих механических напряжений в результате окисления. При этом образующийся оксидный слой на поверхности кристаллитов препятствует дальнейшему окислению металла [33]. В результате диффузионного окисления происходит образование структурных дефектов, в первую очередь кислородных вакансий. С увеличением температуры увеличивается скорость диффузионного движения атомов, что приводит к росту количества дефектов. При увеличении времени отжига происходит постепенное восстановление стехиометрии пленок по кислороду.

В работе [33] работ показано, что в процессе отжига при T меньших температуры плавления Sn на поверхности металлических кристаллитов формируется высокоомная оксидная оболочка. При температурах отжига выше 250–300 °C окислительный процесс проходит в основном по диффузионному механизму. Особенностью этого механизма является преимущественная диффузия ионов олова через оксидную оболочку к поверхности кристаллитов, где олово взаимодействует с кислородом. В результате этого процесса нарушается стехиометрия оксидной оболочки, возрастает число кислородных вакансий, которые являются основным типом дефектов в таких пленках оксида олова, и, как следствие, электропроводность пленки увеличивается. В работе [10] показано, что при температуре 600 °C происходит окисление металлического олова Sn в диоксид олова SnO₂. При этом сообщается, что не было обнаружено никаких промежуточных фаз, таких как SnO и Sn₃O₄. В статье [38] приводится механизм окисления металлического олова:



В работе [39] указывается, что термическое окисление пленок Sn может давать разные фазы оксидов олова в зависимости от условий окисления. Фаза SnO может быть получена путем термического окисления при температуре 210 °C, фаза SnO₂ – термическим окислением при температуре 500 °C после образования фазы монооксида SnO и ее последующего окисления. Термическое окисление в диапазоне температур 200–500 °C после предварительного отжига при температуре вблизи 200 °C позволяет сформировать многофазную пленку из оксидов олова (SnO, Sn₃O₄, SnO₂) при достаточно низкой температуре окислительного отжига (<450 °C). Пленки преимущественно из одной фазы SnO₂ формируются при более высоких температурах (≈480–500 °C).

На рисунке 2 представлены рентгенограммы пленок, полученных при различном содержании кислорода в плазме в процессе напыления и при различных температурах последующего окислительного отжига. На рентгеновских спектрах обнаружены совокупности дифракционных рефлексов, соответствующих как монооксиду олова SnO тетрагональной структуры, так и диоксиду олова SnO₂ тетрагональной структуры типа рутила [40–43], соответствующие рефлексы показаны на вставке к рисунку.

Размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов) в нестехиометрических пленках SnO₂ без учета внутренних микронапряжений оценивался по соотношению Дебая–Шеррера [40]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (6)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; β – полная ширина дифракционной линии на высоте половинной интенсивности (в радианах); θ – угловое положение дифракционного максимума, коэффициент $K = 0,94$.

С помощью приведенного выше соотношения был оценен размер кристаллитов диоксида олова в пленках, который оказался равен 10–15 нм для образцов, полученных напылением в плазме аргона. Размер кристаллитов при этом несущественно растет при увеличении температуры отжига. Образцы, полученные в плазме аргона с содержанием кислорода 1 %, после отжига при температуре 300 °C имеют аморфную структуру, при увеличении температуры происходит кристаллизация, размер кристаллитов при этом составляет порядка 5–7 нм. Увеличение содержания кислорода в плазме приводит к формированию аморфной пленки вне зависимости от температуры отжига.

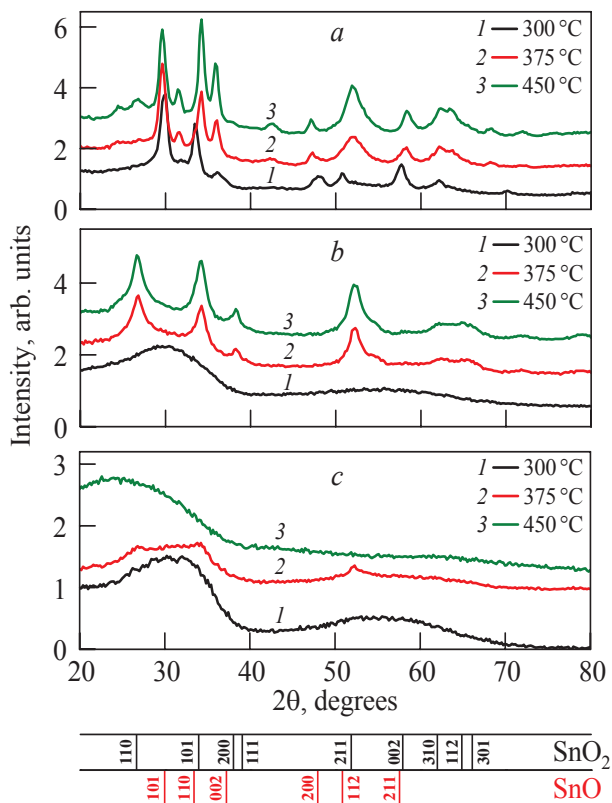


Рисунок 2 – Рентгеноструктурные спектры пленок, синтезированных в плазме аргона с различным содержанием кислорода (об. %): *a* – 0, *b* – 1, *c* – 2, при различных температурах отжига (°C) на второй стадии: 1 – 300, 2 – 375, 3 – 450

Figure 2 – X-ray diffraction patterns for films samples synthesized in argon plasma with different oxygen content (vol. %): *a* – 0, *b* – 1, *c* – 2, and at different second stage annealing temperature (°C): 1 – 300, 2 – 375, 3 – 450

Кристаллическая структура синтезированной пленки также оказывает непосредственное влияние на оптические характеристики полученных пленок смешанного фазового состава. На рисунке 3 показаны типичные спектры поглощения пленок, полученных в атмосфере аргона и подвергнутых отжигу при различных температурах на второй стадии.

В результате термического отжига на воздухе пленок, полученных в плазме аргона, формируются поликристаллические пленки нестехиометрического диоксида олова, в составе которых присутствуют фазы монооксида олова и структурные дефекты, преимущественно кислородные вакансии, которые обеспечивают электропроводность образцов. В пленке, полученной после отжига при температуре 300 °C, обнаружены высокоинтенсивные рефлексы, соответствующие фазе монооксида олова. Высокое содержание фазы

монооксида олова в пленке приводит к результирующей величине ширины запрещенной зоны, характерной для кристаллического монооксида олова. С увеличением температуры отжига наблюдается увеличение интенсивности пиков, соответствующих фазе диоксида олова. При этом наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны и уменьшение коэффициента поглощения.

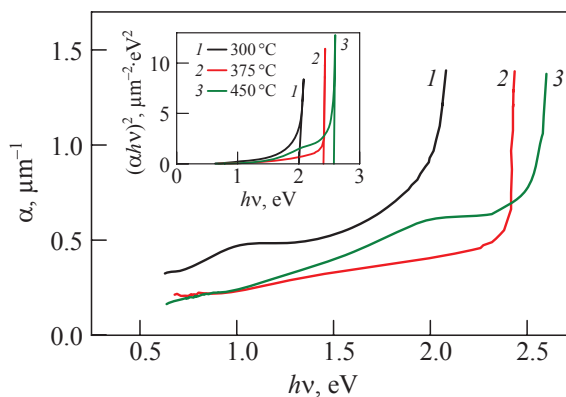


Рисунок 3 – Спектры поглощения пленок, синтезированных в плазме аргона и подвергнутых отжигу при различных температурах на второй стадии

Figure 3 – Adsorption spectra for films samples synthesized in argon plasma at different second stage annealing temperature

На рисунке 4 показаны спектры поглощения для пленок, полученных при напылении в атмосфере аргона с содержанием кислорода 1 об. %, при различных температурах окислительного отжига.

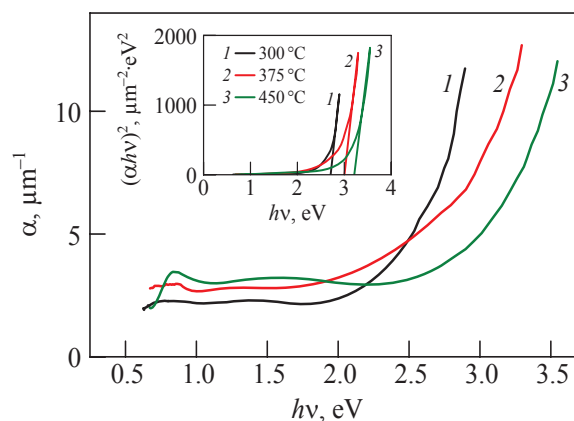


Рисунок 4 – Спектры поглощения пленок, синтезированных в аргон-кислородной плазме (с содержанием кислорода 1 об. %), подвергнутых отжигу при различных температурах на второй стадии

Figure 4 – Adsorption spectra for films synthesized in argon-oxygen plasma (with 1 vol. % oxygen content) at different second stage annealing temperature

Термический отжиг пленок, полученных в среде аргона с добавлением 1 % кислорода, приводит к формированию при температуре 300 °С аморфного покрытия. Увеличение температуры приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, которая становится приблизительно равной запрещенной зоне кристаллического диоксида олова, что также свидетельствует о полном окислении пленки. Пленки, полученные после отжига при температуре 375 °С, характеризуются минимальным сопротивлением. Это указывает на то, что в них сформировано максимальное количество кислородных вакансий. Дальнейшее увеличение температуры отжига на второй стадии приводит к увеличению сопротивления, что обусловлено уменьшением концентрации кислородных вакансий.

На рисунке 5 показаны спектры поглощения для пленок, полученных при напылении в атмосфере аргона с содержанием кислорода 2 об. %, при различных температурах окислительного отжига.

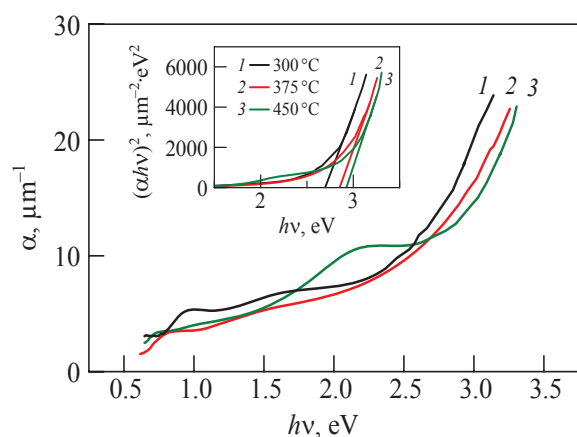


Рисунок 5 – Спектры поглощения пленок, синтезированных в аргон-кислородной плазме (с содержанием кислорода 2 об. %), подвергнутых отжигу при различных температурах на второй стадии

Figure 5 – Adsorption spectra for films synthesized in argon-oxygen plasma (with 2 vol.% oxygen content) at different second stage annealing temperature

Анализ спектров поглощения позволяет сделать вывод, что отжиг пленок, полученных при содержании кислорода 2 об. %, приводит к формированию аморфных покрытий, с шириной запрещенной зоны в диапазоне 2,7–2,9 эВ, что меньше чем для пленок, полученных при меньшем содержании кислорода в аргон-кислородной плазме при реактивном магнетронном напылении.

Значения ширины запрещенной зоны и электрической проводимости, обуславливаемые кристаллической структурой, фазовым и стехиометрическим составом пленки $\text{SnO}/\text{SnO}_2/\text{SnO}_{2-\delta}$, представлены в таблице.

Таблица/Table

Оптические и электрические параметры пленок оксидов олова в зависимости от условий получения

Optical and electrical parameters of tin oxides films in dependence on synthesis conditions

Содержание кислорода Oxygen content	Температура отжига на второй стадии (°C) Second stage annealing temperature (°C)	Ширина запрещенной зоны (эВ) Band gap (eV)	Поверхностное сопротивление, кОм/□ Surface resistivity, kOhm/□
Напыление в плазме аргона	350	≈ 2,0	≈ 11,42
	375	≈ 2,4	≈ 16,04
Sputtering in argon plasma	450	≈ 2,6	≈ 10,29
	350	≈ 2,7	≈ 4,46
Содержание кислорода 1 об. % 1 vol.% oxygen content	375	≈ 3,0	≈ 0,89
	450	≈ 3,2	≈ 13,00
Содержание кислорода 2 об. % 2 vol.% oxygen content	350	≈ 2,7	≈ 476,57
	375	≈ 2,85	≈ 906,01
	450	≈ 2,9	≈ 4,53·10 ⁶

Следует отметить, что на границе металл-оксид атомы олова достраивают катионную подрешетку, превращаясь в ионы Sn^{+2} и Sn^{+4} . Анионы из приграничной области кристалла переходят на поверхность для завершения внешней кристаллической плоскости, при этом на их прежнем месте образуются вакансии. В результате добавления кислорода в плазму при магнетронном напылении в структуре формируемой пленки преобладает фаза монооксида олова, что затрудняет движение анионов. Это

объясняется соотношением размеров радиусов ионов кислорода и олова (ионный радиус $O^{2-} - 132$ пм; $Sn^{+4} - 71$ пм; $Sn^{+2} - 93$ пм). Окисление олова происходит за счет диффузии ионов олова из объема к поверхности. В работе [44] указано, что пленки после отжига могут доокисляться либо посредством простого окисления SnO (прямой переход), либо через промежуточные фазы, а именно, Sn_2O_3 или Sn_3O_4 (непрямой переход), в зависимости от параметров осаждения. В результате окисления при нагреве происходит переход ионов Sn^{+2} в Sn^{+4} и образование фазы диоксида олова. При этом образуются вакансии кислорода, обеспечивающие высокую электрическую проводимость.

Показанная возможность управления электропроводностью оксидов олова представляется очень важной для использования их в качестве активных материалов датчиков влажности и газов. Как известно, диоксид олова используется как активный элемент сенсорных материалов для газовых датчиков (от взрывоопасных и токсичных газов — например, пропана и угарного газа, до датчиков качества воздуха, детектирующих летучие органические соединения). Одной из особенностей работы сенсоров данного типа является необходимость их нагрева, что повышает энергопотребление и снижает пожаробезопасность (при детектировании взрывоопасных газов). Поэтому нами предложено использовать активный материал на основе смешанных оксидов для дальнейшего исследования его эффективности по сравнению с диоксидом олова. Предварительные измерения показали высокие значения чувствительности тонких пленок оксидов олова к водяному пару и ряду других газообразных сред. Также одним из возможных практических применений материалов на основе смешанных оксидов олова является их использование в качестве фото- и электрокатализаторов для проведения низкотемпературного окисления растворенных в воде органических загрязнений.

Заключение

Представлена методика синтеза пленок оксидов олова различного стехиометрического состава $SnO/SnO_2/SnO_{2-\delta}$. Предложено использовать реактивное магнетронное распыление олова с последующим двухстадийной высокотемпературной обработкой на воздухе

для получения пленок, характеризующихся высокими значениями электропроводности и коэффициента пропускания света в УФ- и видимом диапазоне электромагнитного спектра.

В результате проведения рентгеноструктурного анализа, измерений электрических и оптических свойств синтезированных пленок установлено, что их фазовый и стехиометрический состав, кристаллическая структура, величина электропроводности и коэффициента пропускания в УФ- и видимом диапазоне электромагнитного спектра могут варьироваться в широком диапазоне при изменении содержания кислорода при реактивном магнетронном распылении в аргон-кислородной плазме и температуры отжига в воздушной среде. Установлено, что оптимальными параметрами для получения наиболее проводящих и прозрачных пленок являются: содержание кислорода в аргон-кислородной плазме в процессе напыления $\approx 0,8-1,2$ об. %, температура окислительного отжига на воздухе $\approx 350-375$ °С.

Дальнейшие исследования будут направлены на тестирование пленок диоксида олова в качестве активных элементов резистивных датчиков влажности и электродов для электро- и фотокаталитических преобразователей. Кроме того, будут продолжены работы по совершенствованию методики синтеза пленок диоксида олова для улучшения их кристаллической структуры, повышения электропроводности и коэффициента пропускания в видимом диапазоне электромагнитного спектра. Для этого планируется определение оптимальных режимов (температуры и времени) дополнительного высокотемпературного отжига пленок в вакууме или атмосфере инертного газа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках задания 3.3.1 ГПНИ «Конвергенция-2020» (подпрограмма «Объединение»).

Авторы выражают благодарность Шиманскому В.И. за проведение рентгеноструктурных исследований.

Список использованных источников

1. Khan, A.F. Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO_2 thin films / A.F. Khan [et al.] // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, № 20. – P. 8562–8565.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.06.020

2. Liu, Bin. Salt-Assisted Deposition of SnO₂ on α-MoO₃ nanorods and fabrication of polycrystalline SnO₂ nanotubes / Bin Liu, Zeng Hua Chun // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, no. 19. – P. 5867–5874.
DOI: 10.1021/jp037822d
3. Korotcenkov, G. Catalytically active filters deposited by SILD method for inhibiting sensitivity to ozone of SnO₂-based conductometric gas sensors / G. Korotcenkov [et al.] // *Ferroelectrics.* – 2014. – Vol. 459. – P. 46–51.
DOI: 10.1080/00150193.2013.837765
4. Ma, N. Effect of water vapor on Pd-loaded SnO₂ nanoparticles gas sensor / N. Ma [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7, no. 10. – P. 5863–5869. **DOI:** 10.1021/am509082w
5. Huang, H. Needle-like Zn-doped SnO₂ nanorods with enhanced photocatalytic and gas sensing properties / H. Huang [et al.] // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23, no. 10. – P. 105502.
DOI: 10.1088/0957-4484/23/10/105502
6. Alaf, M. Tin/Tin oxide (Sn/SnO₂) Nanocomposites thin films as negative-electrode materials for li-ion batteries / M. Alaf, D. Gultekin, H. Akbulut // *Acta Physica Polonica A.* – 2013. – Vol. 123, no. 2. – P. 323–325.
DOI: 10.12693/APhysPolA.123.323
7. Lou, X.W. Designed Synthesis of coaxial SnO₂@carbon hollow nanospheres for highly reversible lithium storage / X.W. Lou, C.M. Li, L.A. Archer // *Advanced Materials.* – 2009. **DOI:** 10.1002/adma.200803439
8. Journals, I. Comparative studies of Cerium and Zirconium doped Barium Titanate / I. Journals // *International Association of Scientific Innovation and Research (IASIR).* – 2014. – P. 15–19.
9. Lu, Y.C. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries / Y.C. Lu [et al.] // *Journal of Power Sources.* – 2015. – Vol. 284. – P. 287–295.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.042
10. Lu, Y.C. Improved electrochemical performance of tin-sulfide anodes for sodium-ion batteries / Y.C. Lu [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3, no. 33. – P. 16971–16977. **DOI:** 10.1039/C5TA03893F
11. Saravanakumar, B. Enhanced pseudocapacitive performance of SnO₂, Zn-SnO₂, and Ag-SnO₂ nanoparticles / B. Saravanakumar // *Ionics.* – 2018. – Vol. 24, no. 12. – P. 4081–4092.
DOI: 10.1007/s11581-018-2727-8
12. Ohodnicki, P.R. Characterization of optical, chemical, and structural changes upon reduction of sol-gel deposited SnO₂ thin films for optical gas sensing at high temperatures / P.R. Ohodnicki [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2012. – Vol. 520, no. 19. – P. 6243–6249.
DOI: 10.1016/j.tsf.2012.05.023
13. Presley, R.E. Tin oxide transparent thin-film transistors / R.E. Presley [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 37, no. 20. – P. 2810–2813.
14. Jeong, J.-A. Characteristics of inkjet-printed nano indium–tin oxide particles for transparent conducting electrodes / J.-A. Jeong, H.-K. Kim // *Current Applied Physics.* – 2010. – Vol. 10, no. 4, Supplement, p. e105–e108. **DOI:** 10.1016/j.cap.2010.06.009
15. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 20, no. 4. – P. S35–S44.
DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004
16. Ksenevich, V. Fabrication and characterization of transparent tin dioxide films with variable stoichiometric composition / V. Ksenevich [et al.] // *Acta Physica Polonica A.* – 2015. – Vol. 128, no. 5. – P. 861–863.
DOI: 10.12693/APhysPolA.128.861
17. Wang, Z. Transparent SnO–SnO₂ p–n junction diodes for electronic and sensing applications / Z. Wang [et al.] // *Advanced Materials Interfaces.* – 2015. – Vol. 2, no. 18. – P. 1500374. **DOI:** 10.1002/admi.201500374
18. Zakaryan, H. Adsorption of the H and H₂O on SnO₂ surfaces in an O₂ environment: density functional theory study. – 2016. – Vol. 9, no. 4. – P. 283–293.
19. Rusling, J.F. Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement / J.F. Rusling // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, no. 45. – P. 11837–11837. **DOI:** 10.1021/ja975699w
20. Zhang, C. Communication: Computing the Helmholtz capacitance of charged insulator-electrolyte interfaces from the supercell polarization / C. Zhang // *J Chem Phys.* – 2018. – Vol. 149, no. 3. – P. 031103.
DOI: 10.1063/1.5038639
21. Sinha, A.K. Tin oxide with a p–n heterojunction ensures both UV and visible light photocatalytic activity / A.K. Sinha [et al.] // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 4, no. 1. – P. 208–211. **DOI:** 10.1039/C3RA42740D
22. Srinivasan, V. Phase-change annealing effects on electrical and optical properties of tin oxide thin films / V. Srinivasan // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2010. – Vol. 12, no. 7. – P. 1485–1489.
23. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science.* – 2005. – Vol. 79, no. 2. – P. 47–154.
DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
24. Иванов, В.В. Получение порошков SnO₂ разложением термически нестабильных соединений / В.В. Иванов [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета.* – 2010. – Т. 3, № 2. – С. 189–213.
25. Шахотин, А.Н. Газочувствительность к водороду тонких пленок диоксида олова, поверхностно легированных лазерной плазмой платины различной структуры и зарядового состава / А.Н. Шахотин [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 468–471.
26. Sarmah, S. Optical properties of SnO₂ nanoparticles / S. Sarmah, A. Kumar // *Indian J.*

Phys. – 2010. – Vol. 84, № 9. – P. 1211–1221.

DOI: 10.1007/s12648-010-0109-9

27. Адамчук, Д.В. Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова / Д.В. Адамчук [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 3. – С. 312–321.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

28. Shamala, K.S. Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods / K.S. Shamala, L.C.S. Murthy, Rao K. Narasimha // Bull Mater Sci. – 2004. – Vol. 27, no. 3. – P. 295–301.

DOI: 10.1007/BF02708520

29. Srinivasan, V. Phase-change annealing effects on electrical and optical properties of tin oxide thin films / V. Srinivasan [et al.] // Institutional Repository IIT Bombay. – 2010. – Vol. 12, no. 7. – P. 1485–1489.

30. Sefardjella, H. Characterization of SnO₂ obtained from the thermal oxidation of vacuum evaporated Sn thin films / H. Sefardjella [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2013. – Vol. 74, no. 12. – P. 1686–1689. **DOI:** 10.1016/j.jpcs.2013.06.008

31. Abdullah, N. Preparation of tin oxide (SnO₂) thin films using thermal oxidation / N. Abdullah, N.M. Ismail, D.M. Nuruzzaman // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2018. – Vol. 319. – P. 012022.

DOI: 10.1088/1757-899X/319/1/012022

32. Masterov, D.V. Thin films of YBaCuO high-temperature superconductor grown in a simplified magnetron sputterer and their microwave application / D.V. Masterov, S.A. Pavlov, A.E. Parafin, Yu.N. Drozdov // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 52, no.10. – P. 1351–1355.

DOI: 10.1134/S1063784207100167

33. Рябцев, С.В. Механизмы окисления тонких металлических пленок олова / С.В. Рябцев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 3. – P. 328–333.

34. Кондрашин, В.И. Определение толщины тонких оптически прозрачных пленок SnO₂ конвертным методом / В.И. Кондрашин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2016. – № 2 (38). – С. 91–103.

35. Brus, V.V. Optical properties of TiO₂-MnO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation / V.V. Brus, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 57, no. 8. – P. 1148–1151.

DOI: 10.1134/S1063784212080063

36. Брус, В.В. Особенности оптических и электрических свойств поликристаллических пленок CdTe, изготовленных методом термического испарения / В.В. Брус [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 10. – С. 1886–1890.

37. Baco, S. Study on optical properties of tin oxide thin film at different annealing temperature / S. Baco, A. Chik, F.M. Yassin // Journal of Science and Technology. – 2012. – Vol. 4, № 1. – P. 61–71.

38. Abraham, J.T. Oxidation mechanism involved in thin tin films / J.T. Abraham [et al.] // Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. – 1996. – Vol. 3, no. 3. – P. 109–113.

39. Park, S.H. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and spray pyrolysis / S.H. Park [et al.] // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10, no. 9. – P. 2389–2398. **DOI:** 10.1021/cm970672x

40. Saravanakumar, M. Structural and ferromagnetic investigation of the size effects in pure and Co doped SnO₂ nano particles / M. Saravanakumar [et al.] // International journal of chemical sciences. – 2015. – Vol. 13, no. 2. – P. 605–606.

41. Borojerdian, P. Structural and Optical Study of SnO Nanoparticles Synthesized Using Microwave-Assisted Hydrothermal Route / P. Borojerdian // International Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Vol. 9, no. 2 – P. 95–100.

42. Sangaletti, L. Oxidation of Sn thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and X-ray diffraction studies / L. Sangaletti // Journal of Materials Research. – 1998. – Vol. 13, no. 9. – P. 2457–2460.

DOI: 10.1557/JMR.1998.0343P

43. Shahtahmassebi, N. Fabrication and characterization of Silver-Tin dioxide core-shell structured nanocomposite particles // Materials Physics and Mechanics. – 2013. – Vol. 17, no. 1. – P. 29–32.

44. Ahn, H.-J. Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO₂ nanoparticles / H.-J. Ahn [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, no. 28. – P. 9815–9820.

DOI: 10.1021/jp035769n

Acknowledgments

This work was carried out within frame of Belarusian National Research Program “Convergence-2020” (subprogram “Integration”, grant No. 2.31.1).

The authors are grateful to Shimanskij V.I. for implementation of X-ray diffraction studies.

References

1. Khan A.F., Mehmood M., Rana A.M., Bhatti M.T. Effect of annealing on electrical resistivity of Rf-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, no. 20, pp. 8562–8565. **DOI:** 10.1016/j.apsusc.2009.06.020

2. Bin Liu, Hua Chun Zeng. Salt-assisted deposition of SnO₂ on α-MoO₃ nanorods and fabrication of polycrystalline SnO₂ nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 19, pp. 5867–5874. DOI: 10.1021/jp037822d
3. Korotcenkov G., Cho B., Brinzari V., Gulina L., Tolstoy V. Catalytically active filters deposited by SILD method for inhibiting sensitivity to ozone of SnO₂-based conductometric gas sensors. *Ferroelectrics*, 2014, vol. 459, pp. 46–51. DOI: 10.1080/00150193.2013.837765
4. Ma N., Suematsu K., Yuasa M., Kida T., Shimanoe K. Effect of water vapor on Pd-Loaded SnO₂ nanoparticles gas sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 10, pp. 5863–5869. DOI: 10.1021/am509082w
5. Huang H., Tian S., Xu J., Xie Z., Zeng D., Chen D., Shen G. Needle-like Zn-doped SnO₂ nanorods with enhanced photocatalytic and gas sensing properties. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, no. 10, pp. 105502. DOI: 10.1088/0957-4484/23/10/105502
6. Alaf M., Gultekin D., Akbulut H. Tin/Tin oxide (Sn/SnO₂) nanocomposites thin films as negative-electrode materials for li-ion batteries. *Acta Physica Polonica A*, 2013, vol. 123, no. 2, pp. 323–325. DOI: 10.12693/APhysPolA.123.323
7. Lou X.W., Li C.M., Archer L.A. Designed synthesis of coaxial SnO₂@carbon hollow nanospheres for highly reversible lithium storage. *Advanced Materials*, 2009. DOI: 10.1002/adma.200803439
8. Journals I. Comparative studies of cerium and zirconium doped barium titanate. *International Association of Scientific Innovation and Research (IASIR)*, 2014, pp. 15–19.
9. Lu Y.C., Ma C., Alvarado J., Kidera T., Dimov N., Meng Y.S., Okada S. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 284, pp. 287–295. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.042
10. Lu Y.C., Ma C., Alvarado J., Dimov N., Meng Y.S., Okada S. Improved electrochemical performance of tin-sulfide anodes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 33, pp. 16971–16977. DOI: 10.1039/C5TA03893F
11. Saravanakumar B., Ramachandran S.P., Ravi G., Ganesh V., Ravichandran S., Muthu Mareeswaran P., Yuvakkumar R. Enhanced pseudocapacitive performance of SnO₂, Zn-SnO₂, and Ag-SnO₂ nanoparticles. *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 12, pp. 4081–4092. DOI: 10.1007/s11581-018-2727-8
12. Ohodnicki P.R., Natesakhawat S., Baltrus J.P., Howard B., Brown T.D. Characterization of optical, chemical, and structural changes upon reduction of sol-gel deposited SnO₂ thin films for optical gas sensing at high temperatures. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no. 19, pp. 6243–6249. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.05.023
13. Presley R.E., Munsee C.L., Park C.-H., Hong D., Wager J.F., Keszler D.A. Tin oxide transparent thin-film transistors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, vol. 37, no. (20), pp. 2810–2813. DOI: 10.1088/0022-3727/37/20/006
14. Jeong J.-A., Kim H.-K. Characteristics of inkjet-printed nano indium tin oxide particles for transparent conducting electrodes. *Current Applied Physics*, 2010, vol. 10, no. 4, Supplement, pp. e105–e108. DOI: 10.1016/j.cap.2010.06.009
15. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. S35–S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004
16. Ksenevich V., Adamchuk D., Odzhaev V., Zulkowski P. Fabrication and characterization of transparent tin dioxide films with variable stoichiometric composition. *Acta Physica Polonica A*, 2015, vol. 128, no. 5, pp. 861–863. DOI: 10.12693/APhysPolA.128.861
17. Wang Z., Nayak P.K., Albar A., Wei N., Schwingschlögl U., Alshareef H.N. Transparent SnO–SnO₂ p–n junction diodes for electronic and sensing applications. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, vol. 2, no. 18, pp. 1500374. DOI: 10.1002/admi.201500374
18. Zakaryan H. Adsorption of the H and H₂O on SnO₂ surfaces in an O₂ environment: density functional theory study. *Armenian Journal of Physics*, 2016, vol. 9, no. 4, pp. 283–293.
19. Rusling J.F. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution abatement. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, no. 45, pp. 11837–11837. DOI: 10.1021/ja975699w
20. Zhang C. Communication: Computing the helmholtz capacitance of charged insulator-electrolyte interfaces from the supercell polarization. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 149, no. 3, pp. 031103. DOI: 10.1063/1.5038639
21. Sinha A.K., Manna P.K., Pradhan M., Mondal C., Yusuf S.M., Pal T. Tin oxide with a p–n heterojunction ensures both UV and visible light photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 2013, vol. 4, no. 1, pp. 208–211. DOI: 10.1039/C3RA42740D
22. Srinivasan V., Patra M., Choudhary V., Mathew M., Pandya A. Phase-change annealing effects on electrical and optical properties of tin oxide thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010, vol. 12, no. 7, pp. 485–1489.
23. Batzill M., Diebold U. The Surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, vol. 79, no. 2, pp. 47–154. DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
24. Ivanov V.V., Sidorak I.A., Shubin A.A., Denisova L.T. [Preparation of SnO₂ powders by decomposition of thermally unstable compounds]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta* [Journal of the Siberian Federal University], 2010, vol.3, no. 2, pp. 189–213.

25. Shatokhin A.N., Putilin F.N., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. [Gas sensitivity to hydrogen of thin films of tin dioxide superficially doped with platinum laser plasma of various structures and charge composition.]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*. [Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry], 2009, vol. 50, no. 6, pp. 468–471.
26. Sarmah S., Kumar A. Optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Indian J. Phys.*, 2010, vol. 84, no. 9, pp. 1211–1221. DOI: 10.1007/s12648-010-0109-9
27. Adamchuck D.V., Ksenevich V.K., Gorbachuk N.I., Shimanskij V.I. Impedance spectroscopy of polycrystalline tin dioxide films. *Devices and Methods of Measurements*, 2016, vol. 7, no. 3, pp. 312–321. DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-3-84-89.
28. Shamala K.S., Murthy S., Narasimha Rao K. Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. *Bull Mater Sci.*, 2004, vol. 27, no. 3, pp. 295–301. DOI: 10.1007/BF02708520
29. Srinivasan V., Patra M., Choudhary V., Mathew M., Pandya A. Phase-change annealing effects on electrical and optical properties of tin oxide thin films *Institutional Repository IIT Bombay*, 2010, vol. 12, no. 7, pp. 1485–1489.
30. Sefardjella H., Boudjema B., Kabir A., Scherber G. Characterization of SnO₂ obtained from the thermal oxidation of vacuum evaporated Sn thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, vol. 74, no. 12, pp. 1686–1689. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.06.008
31. Abdullah N., Ismail N.M., Nuruzzaman D.M. Preparation of tin oxide (SnO₂) thin films using thermal oxidation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 319, pp. 012022. DOI: 10.1088/1757-899X/319/1/012022
32. Masterov D.V., Pavlov S.A., Parafin A.E., Drozdov Yu.N. Thin films of YBaCuO high-temperature superconductor grown in a simplified magnetron sputterer and their microwave application. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 52, no. 10, pp. 1351–1355. DOI: 10.1134/S1063784207100167
33. Ryabtsev S.V., Chuvenkova O.A., Popov A.E., Chernyshov F.M., Ryabtseva N.S., Domashevskaya E.P. [Mechanisms of oxidation of thin metal films of tin]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed matter and interphase boundaries], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 328–333.
34. Kondrashin V.I. [Determination of the thickness of thin optically transparent films SnO₂ by the envelope method.] *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Tekhnicheskiye nauki* [Proceedings of higher educational institutions. Volga region. Technical science], 2016, vol. 2, no. 38, pp. 91–103.
35. Brus V.V., Kovalyuk Z.D., Maryanchuk P.D. Optical properties of TiO₂-MnO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 57, no. 8, pp. 1148–1151. DOI: 10.1134/S1063784212080063
36. Brus V.V., Solovan M.N., Maystruk E.V., Kozarysky I.P., Marianchuk P.D., Rappich J. [Features of the optical and electrical properties of CdTe polycrystalline films manufactured by thermal evaporation]. *Fizika tverdogo tela*. [Solid state physics], 2014, vol. 56, no. 10, pp. 1886–1890.
37. Baco S., Chik A., Yassin F.M. Study on optical properties of tin oxide thin film at different annealing temperature. *Journal of Science and Technology*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 61–71.
38. Abraham J.T., Thomas P.V., Gopchandran K.G., Joseph B., Vaidyan V.K. Oxidation Mechanism Involved in Thin Tin Films. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 1996, vol. 3, no. 3, pp. 109–113.
39. Park S.H., Son Y.C., Willis W.S., Suib S.L., Creasy K.E. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and spray pyrolysis. *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 9, pp. 2389–2398. DOI: 10.1021/cm970672x
40. Saravanakumar M., Agilan S., Muthukumarasamy N., Rukkumani V. Structural and ferromagnetic investigation of the size effects in pure and co doped SnO₂ nanoparticles. *International journal of chemical sciences*, 2015, vol. 13, no. 2, pp. 605–606.
41. Borojerdian P. Structural and optical study of SnO nanoparticles synthesized using microwave-assisted hydrothermal route. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 9, no. 2, pp. 95–100.
42. Sangaletti L., Depero L.E., Allieri B., Pioselli F., Comini E., Sberveglieri G., Zocchi M. Oxidation of Sn thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and X-ray diffraction studies. *Journal of Materials Research*, 1998, vol. 13, no. 9, pp. 2457–2460. DOI: 10.1557/JMR.1998.0343P
43. Shahtahmassebi N., Zohuri G.H., Attaran E., Nouri M.K. Fabrication and characterization of Silver-Tin dioxide core-shell structured nanocomposite particles. *Materials Physics and Mechanics*, 2013, vol. 17, no. 1, pp. 29–32.
44. Ahn H.-J., Choi H.-C., Park K.-W., Kim S.-B., Sung Y.-E. Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 28, pp. 9815–9820. DOI: 10.1021/jp035769n