

СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА(IV)

© 2025 г. Е. А. Бондарь^а, О. А. Шилова^{а, б}, И. А. Лебедев^а, Е. А. Дмитриева^а,
А. И. Федосимова^а, А. С. Коваленко^б, А. М. Николаев^{б, *}, С. А. Ибраимова^а,
А. К. Шонгалова^а, У. Б. Исаева^а

^аФизико-технический институт, Сатпаевский университет, ул. Ибрагимова, 11, Алматы, 050013 Казахстан

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

*e-mail: floijan@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 30.11.2024 г.

Представлены результаты сравнительного исследования состава и структуры тонких пленок, сформированных из пленкообразующих золь-гель композиций на основе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$. Проанализированы особенности морфологии и распределения атомов Sn, N и Cl в структуре пленок, а также прозрачность пленок в зависимости от количества введенного в золь-гель композиции гидроксида аммония. Рассмотрены возможные химические процессы и продукты реакций, лежащие в основе пленкообразования и кристаллизации пленок. Показано, что размер и форма образовавшихся скелетных кристаллов зависят от количества гидроксида аммония, введенного в золь-гель систему. Методами оптической и электронной микроскопии и рентгенофазового анализа обнаружено, что в пленках на нано- и микроуровнях формируются кристаллы SnO_2 и кристаллы, в состав которых входит NH_4Cl . Полученные данные позволяют контролировать морфологию и состав синтезируемых тонких пленок, изменяя соотношение прекурсоров золь-гель синтеза.

Ключевые слова: золь-гель синтез, морфология поверхности, взаимодействие с этанолом, гидроксид аммония, процессы кристаллизации, скелетные кристаллы

DOI: 10.31857/S0044457X25020013, EDN: IDUDSS

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе оксидов олова вызывают большой интерес исследователей, так как обладают ценными электрофизическими, оптическими и электрохимическими свойствами [1–6]. Оксиды олова входят в состав целого ряда современных композиционных материалов [7–12]. Тонкие пленки на основе SnO_2 успешно применяются в качестве активных слоев в газоаналитической аппаратуре, в литий-ионных аккумуляторах, а также в качестве защитных и антибактериальных покрытий и др. [13–18].

Одной из отличительных характеристик наноразмерных пленок диоксида олова является сочетание высокой электропроводности с прозрачностью в областях видимого и ультрафиолетового излучения. Функциональность оксидов олова SnO_{2-x} существенно зависит от нестехиометрии по кислороду [19, 20]. В свою очередь, большое влияние на стехиометрию состава по кислороду оказывает технология получения диоксида олова [21, 22].

Диоксид олова получают различными методами: напылением в вакууме [13], магнетронным напылением [23–25], а также с помощью золь-гель технологии [14, 15, 21, 26, 27]. Для получения тонких пленок SnO_2 золь-гель методом чаще всего используют золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавками солей или алкоксидов олова [28], а также пленкообразующие системы из солей олова или ацетилацетоната олова [14, 20, 26–29]. Из золь-гелей на основе ТЭОС и солей олова обычно получают тонкие прозрачные пленки с диэлектрическими свойствами. Пленки, обладающие электропроводностью или полупроводниковыми свойствами, как правило, характеризуются поликристаллической структурой. Наносить их можно из пленкообразующих растворов на основе солей олова SnCl_2 и SnCl_4 или ацетилацетоната олова методом спрей-пириза, центрифугированием (spin-on coating) или окунанием (dip coating) [15, 21, 26–31].

Уникальные свойства наноматериалов, в том числе тонких пленок SnO_2 , существенно зависят

от их структуры и морфологии поверхности, на которые, в свою очередь, влияют условия золь-гель синтеза, метод и режим их формирования [32, 33]. В наших предыдущих исследованиях было показано, что степень кристалличности пленок SnO_2 , полученных центрифугированием из водно-спиртовых растворов SnCl_4 , существенно влияет на газочувствительность к этанолу [33]. В данной работе мы продолжили наши исследования по золь-гель синтезу пленкообразующих систем на основе хлорида олова(IV) и получению тонких прозрачных пленок на их основе. Особое внимание уделено анализу явлений кристаллизации, которые, как мы обнаружили ранее, характерны для тонких пленок SnO_2 , получаемых золь-гель методом из растворов хлорида олова(IV), но в большой степени зависят от методики их получения: используемых прекурсоров, их соотношения и даже методов нанесения [34].

Несмотря на большое число работ, посвященных золь-гель синтезу тонких прозрачных пленок из водно-спиртовых растворов хлоридов олова(II и IV), недостаточно внимания уделяется анализу химических взаимодействий в этих золь-гель системах и их влиянию на морфологию поверхности пленок.

Целью настоящей работы является изучение процессов формирования тонких пленок из золь-гель систем на основе водно-спиртовых растворов пятиводного хлорида олова(IV) и гидроксида аммония, определение оптимальных условий для получения прозрачных пленок с закристаллизованной поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента по синтезу пленкообразующих золь-гель систем использовали следующие химические реагенты: хлорид олова(IV) пятиводный $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.”, этиловый спирт ректификованный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(96.3 об. %, ГОСТ 5962-13), аммиак водный квалификации “ос. ч.” (25 мас. % NH_3).

Всего было приготовлено шесть пленкообразующих растворов, за основу взята методика золь-гель технологии [28, 35].

Шесть навесок по 3.9 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ помещали в мерные колбы объемом 100 мл, в каждую из которых добавляли по 50 мл этанола. Смесь перемешивали встряхиванием до полного растворения соли. Отдельно готовили растворы водного аммиака в этаноле путем смешивания 25 мл этанола и необходимого количества концентрированного водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащего 25 мас. % NH_3 . Полученные водно-спиртовые растворы вводили в мерные колбы по каплям (табл. 1). Далее в каждую колбу доливали этанол до метки 100 мл.

Известно, что аммиак водный (25 мас. % NH_3) представляет собой гидроксид аммония NH_4OH , находящийся в равновесии с аммиаком [$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$], поскольку реакция образования гидроксида аммония обратима [36]. Для удобства изложения расчет количества этого реагента по отношению к хлориду олова(IV) выполнен, ориентируясь на гидроксид аммония (отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$) (табл. 1).

Результирующие золь-гель системы выдерживали на воздухе в темном месте в течение 24 ч. Пленки наносили на предметные стекла методом центрифугирования. Всего на каждую подложку было нанесено 15 слоев. Каждый слой подвергали термообработке при 400°C на воздухе в течение 15 мин.

Толщина пленок, полученных из пленкообразующих систем, определенная на основе метода микровзвешивания [32], составила от 250 ± 7 нм для $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ до 193 ± 7 нм для $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ с pH 1.49.

Величину pH среды золь-гель систем определяли с помощью pH-метра pH-150M.

Таблица 1. Отношение исходных компонентов в золь-гель системах и кислотность среды

Маркировка	Расчетное количество водного аммиака (25 мас. %) на 100 мл получаемой золь-гель системы, мл	Расчетное отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$, мас. д.	pH пленкообразующих систем
а	0	0	1.40
б	0.1	0.1	1.41
в	0.2	0.2	1.42
г	0.4	0.45	1.44
д	0.8	0.9	1.46
е	1.6	1.8	1.49

Морфологию поверхности тонких пленок изучали с помощью оптического микроскопа МПЭ-11.

Для лучшего понимания структуры пленок и распределения в них химических элементов (Sn, N, O, Cl) было проведено картирование поверхности пленок. СЭМ-изображения получены на сканирующем микроскопе СС-66 (Китай), ускоряющее напряжение 20 кВ, для определения элементного состава использовали EDS-приставку Oxford.

Исследование кристаллической структуры полученных пленок, нанесенных на стеклянную подложку, проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Для устранения высокого шума от стеклянной подложки использовали авторский метод, основанный на накоплении сигнала и шума вдоль спектра (accumulation of signal and noise along the spectrum – ASAS), подробно описанный в работе [37]. Расчет размеров кристаллитов проводили по формуле Шеррера.

Оценку прозрачности пленок осуществляли по спектрам пропускания с помощью спектрофотометра UNICO Spectro Quest 2800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, введение в водно-спиртовые растворы хлорида олова(IV) небольших количеств гидроксида аммония незначительно

повышает pH пленкообразующей золь-гель системы, но в целом не изменяет сильноокислую реакцию среды. Как известно, кислая реакция ($\text{pH} \sim 2$) в пленкообразующих золь-гель системах на основе спиртовых растворов хлорида олова(IV) обеспечивает получение однородных пленок с хорошо воспроизводимыми свойствами [28]. Однако получаемые пленки планируется использовать в качестве газочувствительных слоев. А ранее, как уже упоминалось выше, нами было показано, что кристаллизация поверхности пленок способствует повышению газочувствительности к этанолу [33].

Контроль кислотности пленкообразующих систем на основе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ показал, что добавление NH_4OH практически не меняет pH, но приводит к появлению кристаллитов, форма и размеры которых существенно меняются при небольшом изменении pH. Поэтому нашей задачей было найти оптимальное расчетное отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$ в пленкообразующих золь-гель системах, чтобы, с одной стороны, обеспечить как можно большую закристаллизованность поверхности пленок, а с другой – добиться большей прозрачности.

На рис. 1 представлены оптические изображения тонких пленок, полученных из пленкообразующих систем как без добавления гидроксида аммония ($\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$), так и с добавлением различных его количеств ($\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$).

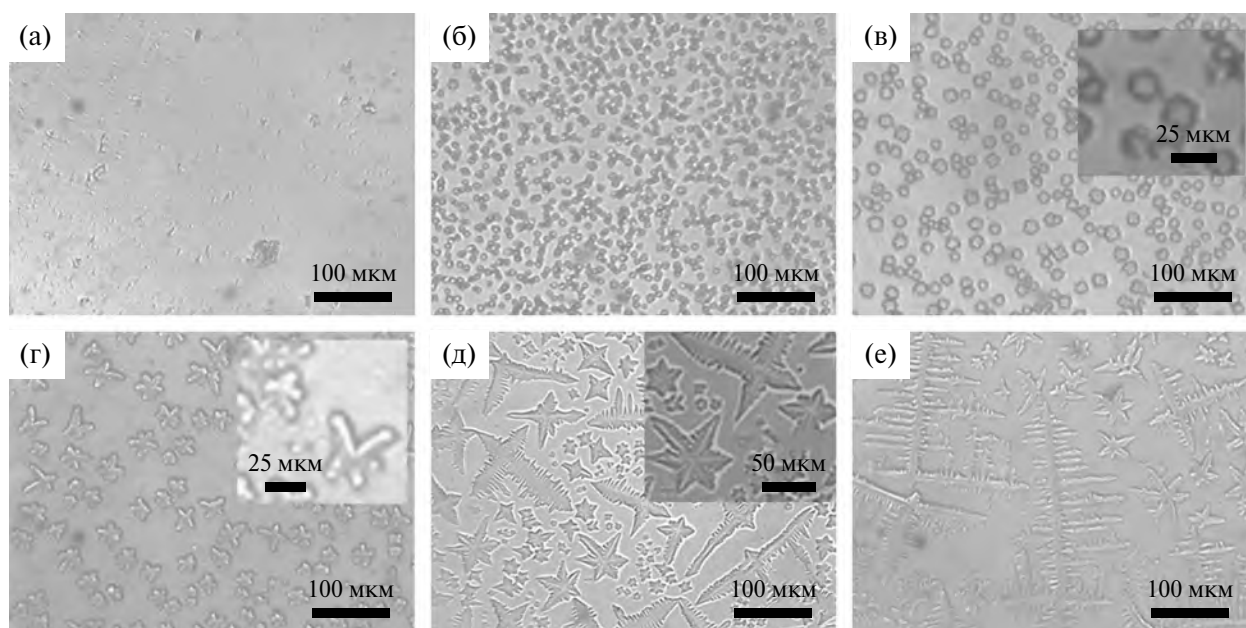


Рис. 1. Морфология поверхности пленок, полученных из пленкообразующих золь-гель систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ (б–е) с расчетным отношением $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$ (мас. д.) = 0.1 (б); 0.2 (в); 0.45 (г); 0.9 (д); 1.8 (е). На врезках (в–д) показаны фрагменты поверхности пленок с бóльшим увеличением.

Судя по нашим визуальным наблюдениям невооруженным глазом и по представленным изображениям поверхности тонких пленок, можно заключить, что пленки являются сплошными, без разрывов и трещин. Добавление гидроксида аммония в водно-спиртовой раствор хлорида олова(IV) стимулирует образование кристаллов в структуре пленок, и чем выше концентрация гидроксида аммония в золь-гель системе, тем крупнее образующиеся кристаллиты.

Форма образующихся кристаллов характерна для кристаллов скелетной формы роста. Так называемые скелетные кристаллы образуются в условиях быстрого роста и высокой степени пересыщения растворов [38]. Они могут иметь различную форму, например звездообразную или копьеобразную, и часто образуют причудливые сростки (решетки, дендриты и др.) [38]. Подобные звездообразные и копьевидные кристаллы и дендриты как раз формировались в пленках, полученных из золь-гель систем на основе водно-спиртовых растворов хлорида олова(IV) при добавлении гидроксида аммония (рис. 1б–1е). Образование скелетных кристаллов характерно для тонких пленок, формируемых при центрифугировании из золь-гель систем на основе ТЭОС, содержащих неорганические соли и кислоты в качестве допантов, особенно при повышении их концентрации [6, 39, 40].

Таким образом, введение водного аммиака (гидроксида аммония) инициирует процесс кристаллизации в структуре тонких пленок, формируемых при центрифугировании из пленкообразующих золь, получаемых на основе водно-спиртовых растворов хлорида олова(IV). Это происходит несмотря на то, что pH среды практически не изменяется. По мере увеличения отношения $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$ от 0.1 до 1.8 размер кристаллитов возрастает от ~ 10 до >100 мкм; скелетная форма кристаллов становится более явной, а при $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$ кристаллы образуют сростки в виде дендритов.

Для лучшего понимания химических процессов, вызывающих кристаллизацию в пленках, было выполнено картирование, по результатам которого можно судить о наличии и распределении наиболее показательных химических элементов в структуре полученных пленок (Sn, N, O, Cl). Количественные значения, характеризующие наличие искомых элементов в структуре пленок, приведены в табл. 2 и для наглядности на рис. 2.

Таблица 2. Результаты элементного анализа тонких пленок, полученных из золь-гель систем на основе водно-спиртовых растворов хлорида олова(IV), соответствующих маркировке а, в, г, д, е в табл. 1

Элемент	Мас. %	Сигма (мас. %)	Ат. %
Без добавления водно-спиртового раствора гидроксида аммония (а)			
O	21.21	0.04	66.54
Cl	0.13	0.02	0.19
Sn	78.66	0.04	33.27
Всего	100		100
С добавлением водно-спиртового раствора гидроксида аммония			
Массовое расчетное отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 0.2$ (в)			
O	21.19	0.04	66.46
Cl	0.22	0.02	0.31
Sn	78.59	0.04	33.23
Всего	100		100
Массовое расчетное отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 0.45$ (г)			
O	21.2	0.06	66.52
Cl	0.16	0.03	0.22
Sn	78.64	0.06	33.26
Всего	100		100
Массовое расчетное отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 0.9$ (д)			
O	21.2	0.06	66.49
Cl	0.18	0.03	0.26
Sn	78.62	0.06	33.25
Всего	100		100
Массовое расчетное отношение $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$ (е)			
O	21.19	0.1	66.49
Cl	0.19	0.06	0.27
Sn	78.61	0.11	33.24
Всего	100		100

Примечание. Данные по азоту не приводятся из-за большой погрешности его определения как легкого элемента.

Как видно из данных табл. 2, добавка небольшого количества гидроксида аммония не меняет количественного соотношения основных элементов в тонких пленках. Подтверждается наличие и преобладание как в массовых, так и в атомных процентах соединений олова, вероятнее всего диоксида олова. Тем не менее в пленках присутствуют достоверно значимые количества хлора. Это может свидетельствовать о вхождении атомов Cl в структуру формирующихся пленок. Количественно наличие элемента N не подтверждено. Это может быть связано как с его низкой концентрацией в пленках, так и с трудностью количественного определения

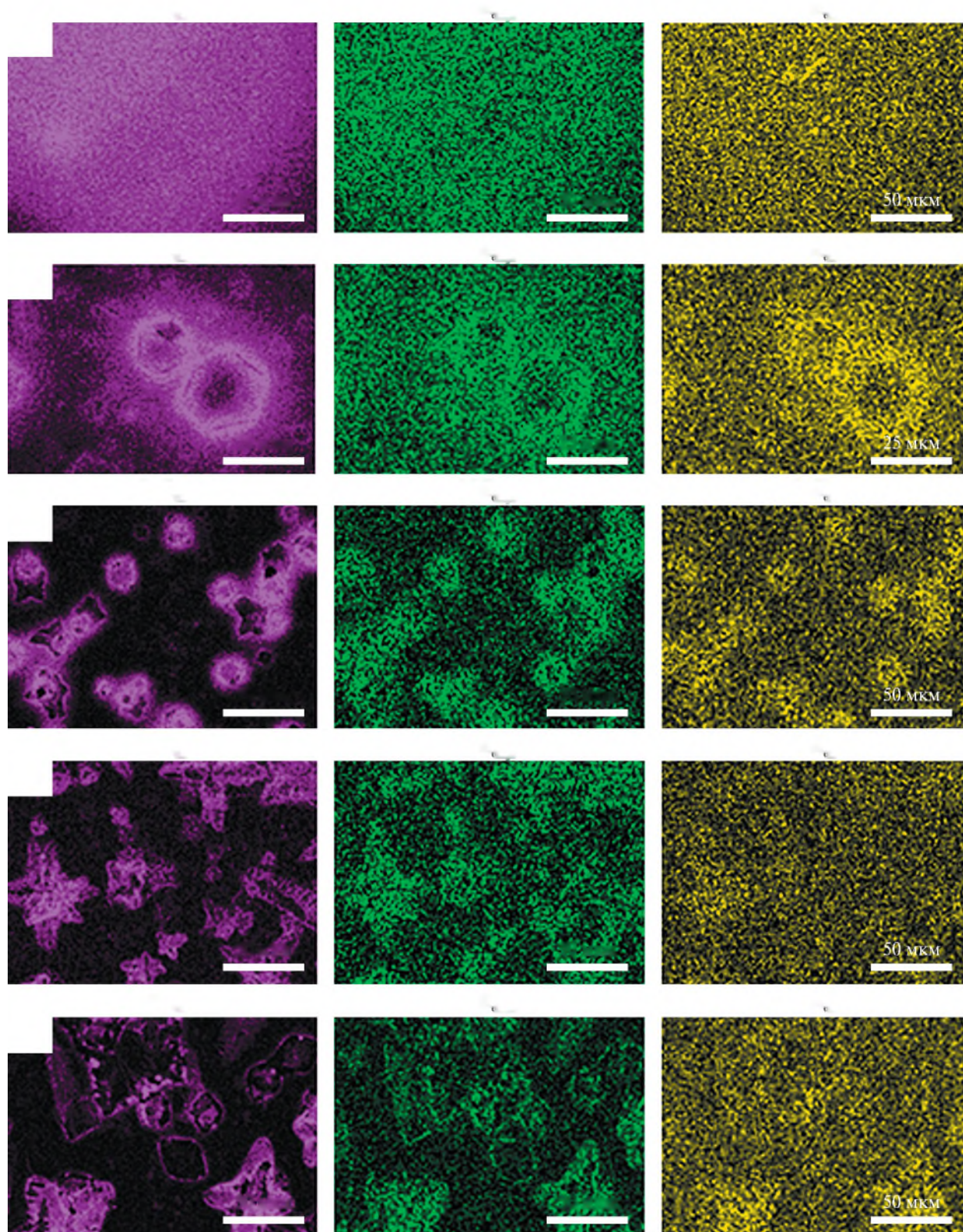


Рис. 2. Распределение элементов Sn, N, Cl в структуре тонких пленок, полученных из пленкообразующей золь-гель системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ без добавки гидроксида аммония (а) и из золь-гель систем $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ с добавкой гидроксида аммония при разном отношении $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$: 0.2 (б); 0.45 (в); 0.9 (д); 1.8 (е).

легких элементов методом микрорентгеноспектрального анализа.

Анализ распределения элементов в структуре тонких пленок, полученных из зольей на основе водно-спиртовых растворов хлорида олова(IV), позволяет сделать следующие выводы: из зольей без добавления гидроксида аммония формируются однородные по структуре пленки с равномерным распределением искомых элементов Sn, N, Cl (рис. 2а).

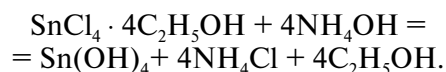
При введении в водно-спиртовой раствор SnCl_4 спиртового раствора гидроксида аммония, независимо от введенного количества $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$ (от 0.2 до 1.8 мас. д.), образуются скелетные кристаллы (рис. 2б–2д). При этом основное количество Sn распределено именно в этих кристаллах. Для атомов азота наблюдается аналогичная картина. Атомы O, в отличие от Sn и N, распределены более равномерно по всей поверхности, однако наиболее высокие концентрации этого элемента также характерны для областей с кристаллическими включениями.

Химические процессы, происходящие в формирующихся пленкообразующих зольях, можно описать в следующей последовательности. Прежде всего хлорное олово является сильным комплексообразователем [27, 36, 41–43]. Кристаллогидрат хлорида олова(IV) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать в качестве соли олова и соляной кислоты (HCl), а также как комплексное соединение $\text{H}_2[\text{SnCl}_4(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При растворении кристаллогидрата олова(IV) в этаноле происходит взаимодействие реагентов с образованием химического соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое можно представить как комплексное соединение $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ [41]. По данным работы [41], где детально исследовано взаимодействие SnCl_4 с этанолом, образующееся комплексное соединение является электролитом.

Можно также предположить гидролиз хлорида олова(IV) с образованием обратимой реакции гидроксида олова и соляной кислоты. Наиболее вероятным следует признать образование растворимых соединений олова, так как полученные водно-спиртовые растворы пентахлорида олова являются седиментационно устойчивыми и не содержат осадка.

При добавлении водных растворов аммиака к водно-спиртовым растворам хлорида олова наблюдается выпадение белого студенистого осадка. Гидроксид аммония хорошо растворяется в этаноле, и в отсутствие катализатора химическое взаимодействие этанола и гидроксида

аммония маловероятно [44]. Происходит взаимодействие между гидроксидом аммония и хлоридом олова, растворенным в этаноле, по реакции:



Далее при созревании золь осадок исчезает, поскольку происходит растворение гидроксида олова в соляной кислоте. Таким образом, при введении водно-спиртового раствора гидроксида аммония в вышеописанный золь можно предположить различные сложные взаимодействия между реагентами и протекание обратимых (в том числе колебательных) реакций, свойственных для золь-гель систем с гидролизующимися соединениями [40].

Для определения состава образующихся пленок был проведен рентгенофазовый анализ тонкой пленки, полученной из пленкообразующего золья (табл. 1) с максимальным содержанием введенного гидроксида аммония ($\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$), результаты которого представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, основной рентгеноразличимой фазой в исследуемой пленке является диоксид олова. На рисунке выделены сигналы от трех кристаллографических плоскостей: $\text{SnO}_2(110)$, $\text{SnO}_2(101)$ и $\text{SnO}_2(211)$. Это вполне объяснимо, так как в золь-гель технологии, как правило, окончательный гидролиз соединений и формирование кристаллов происходят в процессе нанесения зольей на подложки [39, 40], а образование оксидов – в результате термообработки (в данном случае термообработку проводили многократно при 400°C). Узкий пик при 32° может принадлежать хлориду аммония (рефлекс 110). Несмотря на его разложение при 400°C , он может осаждаться обратно на поверхность пленки при остывании, а также распределяться и закрепляться в структуре пленкообразующей матрицы SnO_2 , причем в виде закономерно ориентированных кристаллов, что может объяснять отсутствие других пиков хлорида аммония на дифрактограмме.

В перспективе для улучшения газочувствительности пленок важен факт возможности легирования золь-гель методом кристаллов хлором, поскольку, по данным [45], легирование SnO_2 галогенами значительно улучшает отклик SnO_2 при газовом зондировании при комнатной температуре. В дальнейшем следует проверить, улучшают ли образовавшиеся в структуре пленок кристаллы чувствительность к ряду тестируемых газов.

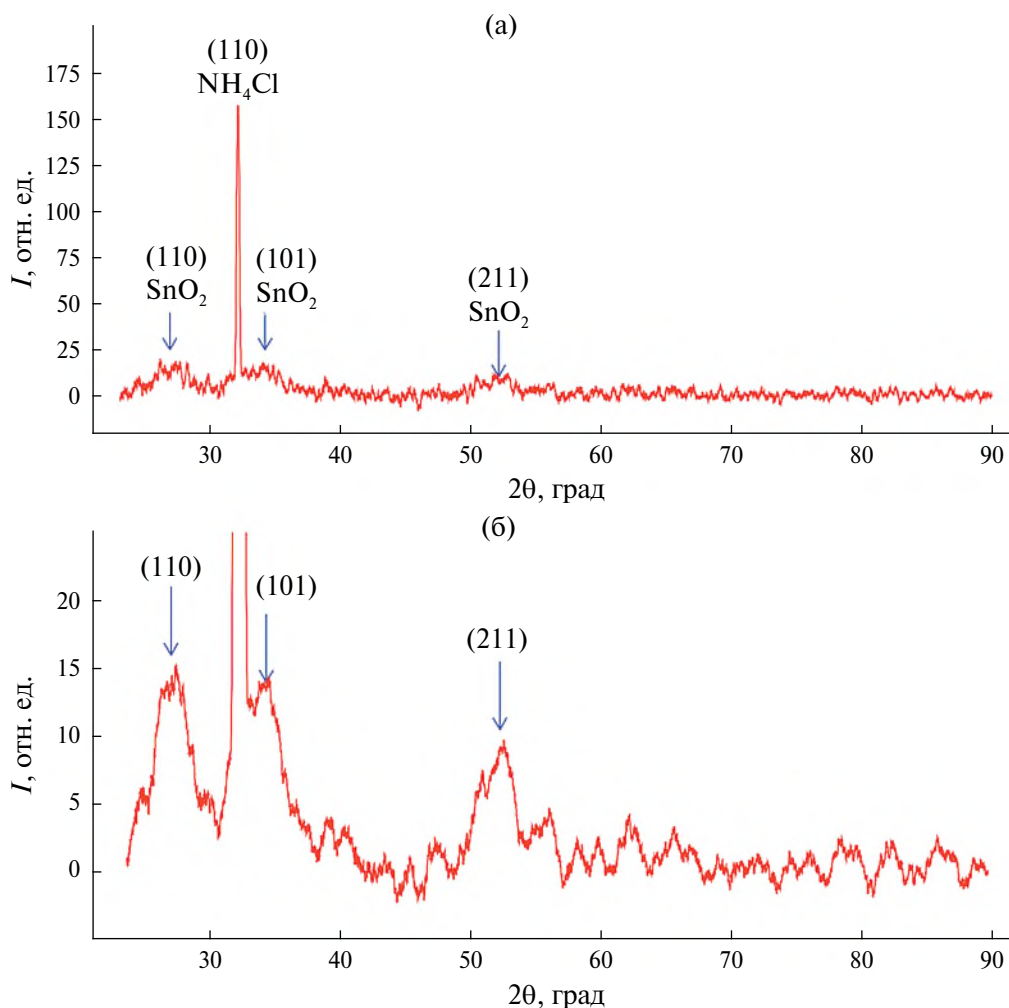


Рис. 3. Рентгенограмма кристаллической структуры пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ при массовом отношении $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$ (а); б — фрагмент в увеличенном масштабе. Обозначены сигналы от кристаллографических поверхностей SnO_2 и NH_4Cl .

Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера [46], для SnO_2 составляет ~ 4 нм, а для NH_4Cl ~ 110 нм. Таким образом, скелетные кристаллы микронных размеров состоят из наноразмерных первичных кристалликов.

Представляло практический интерес проверить, насколько кристаллизация поверхности пленок влияет на показатель прозрачности. Для этого были сняты спектры пропускания (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что наибольшей прозрачностью во всем диапазоне длин волн видимого света (~ 400 – 700 нм) обладает пленка, полученная из раствора, не содержащего добавок (рис. 4, кривая 0). Прозрачность такой пленки составляет $\sim 83\%$ (при $\lambda = 700$ нм). Далее наблюдается постепенное уменьшение прозрачности образцов с увеличением содержания водного раствора аммиака в исходном растворе (рис. 4в–4д). Это

связано с рассеянием электромагнитного излучения на неровностях закристаллизованной поверхности. Однако при увеличении отношения массовых долей $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$ до 1.8 наблюдается резкое повышение прозрачности пленки до показателя $\sim 73\%$ (при $\lambda = 700$ нм). Такое изменение морфологии поверхности синтезируемых пленок можно связать, с одной стороны, с более полной кристаллизацией поверхности, а с другой — с более равномерным распределением кристаллитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем центрифугирования из пленкообразующих золь-гель систем на основе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ на стеклянных подложках получены тонкие прозрачные пленки, перспективные для использования в качестве газочувствительных слоев сенсоров.

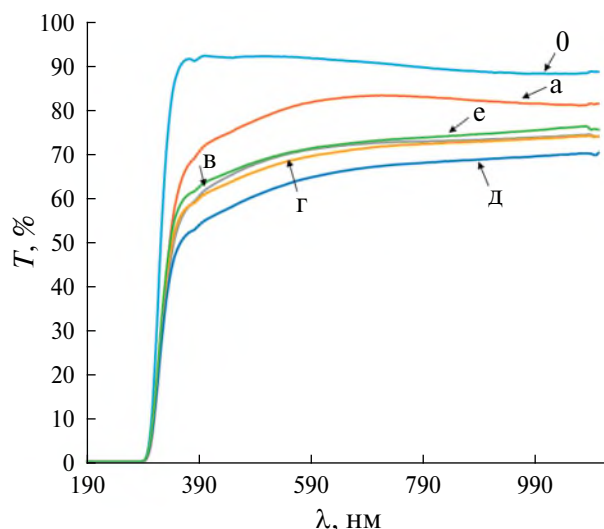


Рис. 4. Спектры пропускания стеклянной подложки (0) и пленок, нанесенных на эту подложку центрифугированием из золь на основе водно-спиртового раствора $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ без добавления гидроксида аммония (а) и с добавлением гидроксида аммония при разном отношении $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$: 0.2 (в); 0.45 (г); 0.9 (д); 1.8 (е).

Установлено, что введение NH_4OH в пленкообразующую золь-гель систему на основе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ вызывает появление в структуре тонких пленок кристаллов скелетной формы роста. По мере увеличения массового отношения $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+}$ от 0.1 до 1.8 размер кристаллов возрастает от ~ 10 до >100 мкм; скелетная форма кристаллов становится все более явной, а при $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$ кристаллы образуют сростки в виде дендритов.

Показано, что после многократных термообработок (400°C) многослойных пленок, полученных из золь-гель системы на основе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ с массовым отношением $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$, образуются кристаллы, отвечающие фазовым составам SnO_2 с размером первичных кристаллов ~ 4 нм и $\text{NH}_4\text{Cl} \sim 110$ нм. При этом по сравнению с пленкой, полученной из золь-гель системы без NH_4OH , атомы Sn перераспределяются и сосредотачиваются в основном в образовавшихся кристаллах, а атомы кислорода распределены в материале пленки более равномерно.

Наибольшей прозрачностью ($\sim 73\%$ при $\lambda = 700$ нм) среди пленок с закристаллизованной поверхностью обладает пленка, полученная из золь-гель системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ с массовым отношением $\text{NH}_4^+/\text{Sn}^{4+} = 1.8$.

Обнаруженная зависимость между факторами, характеризующими технологические особенности

получения тонких прозрачных пленок состава $[\text{SnO}_2; \text{NH}_4\text{Cl}]$, их структурой и прозрачностью имеет практическую значимость для формирования газочувствительных слоев сенсоров.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Картирование поверхности пленок выполнено на оборудовании лабораторного исследовательского комплекса ИХС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты № AP19574404 и BR21881954).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Q., Ma L., Zhang Q. et al. // J. Nanomater. 2015. V. 15. P. 850147. <https://doi.org/10.1155/2015/850147>
2. Mahmood K., Khalid A., Nawaz F., Mehran M.T.J. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 532. P. 387. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.009>
3. Li J., Bu T., Liu Y. et al. // Chem. Sus. Chem. 2018. V. 11. № 17. P. 2898. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801433>
4. Liu Z., Deng K., Hu J., Li L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 33. P. 11497. <https://doi.org/10.1002/anie.201904945>
5. Dalapati G.K., Sharma H., Guchhait A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 16621. <https://doi.org/10.1039/D1TA01291F>
6. Sharma A., Ahmed A., Singh A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. P. 027505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdee8>
7. Vargheese S., Kumar R.S., Rajendra Kumar R.T. et al. // J. Energy Storage. 2023. V. 68. P. 107671. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107671>
8. Yoon C.-M., Jekal S., Kim D.-H. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 10. P. 1614. <https://doi.org/10.3390/nano13101614>
9. Shang J., Zhang T., Li X. et al. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 311. P. 123342. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123342>
10. Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. и др. // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 350. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19040172>
11. Tibayan E.B., Muflikhun M.A., Kumar V. et al. // Ain Shams Eng. J. 2019. V. 11. № 3. P. 767. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2019.11.009>
12. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601703>

13. *Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 296. P. 1.
14. *Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 805.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X1807019X>
15. *Gao M., Gong Z., Li H. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. № 22. P. 2300319.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202300319>
16. *Yang L., Qin Z., Pan H. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. № 11. P. 10946.
<https://doi.org/10.20964/2017.11.67>
17. *Nascimento E.P., Firmino H.C.T., Neves G.A., Menezes R.R.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 6. P. 7405.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.123>
18. *Sun C., Yang J., Xu M. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 427. P. 131564.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131564>
19. *Nomura K.* // Croat. Chem. Acta. 2015. V. 88. № 4. P. 579.
<https://doi.org/10.5562/cca2784>
20. *Kemelbekova A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A. et al.* // Phys. Sci. Techn. 2022. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i1.05>
21. *Guljaev A.M., Sarach O.B., Slepneva M.A. et al.* // J. Surf. Inv. 2023. V. 17. P. s333.
<https://doi.org/10.1134/S1027451023070170>
22. *Kwok C.K.G., Wang Y., Shu X., Yu K.M.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 627. P. 157295.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157295>
23. *Soussi A., Haounati R., Aithssi A. et al.* // Phys. B: Condens. Matter. 2024. V. 690. P. 416242.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416242>
24. *Haddad N., Mahdhi H., Ben Ayadi Z.* // Phys. B: Condens. Matter. 2024. V. 684. P. 415948.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415948>
25. *Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A. et al.* // Eurasian Chem.-Technol. J. 2019. V. 21. P. 13.
<https://doi.org/10.18321/ectj781>
26. *Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.030>
27. *Халипова О.С., Кузнецова С.А.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 8. С. 1005.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13080138>
28. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 200 с.
29. *Hind P.A., Kumar P., Goutam U.K., Rajendra B.V.* // Opt. Mater. 2024. V. 153. P. 115579.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115579>
30. *Kumar Y., Sharma A.H., Srinivas R.G., Nagaiah K.* // Physica B: Condens. Matter. 2024. V. 683. P. 415881.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415881>
31. *Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньков М.Г.* // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 5.
32. *Murzalinov D., Dmitriyeva E., Lebedev I. et al.* // Processes. 2022. V. 10. P. 1116.
<https://doi.org/10.3390/pr10061116>
33. *Dmitriyeva E., Lebedev I., Bondar E. et al.* // Coatings. 2023. V. 13. № 12. P. 1990.
<https://doi.org/10.3390/coatings13121990>
34. *Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Bondar E.A. et al.* // Eurasian Chem.-Technol. J. 2023. V. 25. P. 211.
<https://doi.org/10.18321/ectj1543>
35. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston: Academic Press, 1990. 908 p.
36. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю.* Неорганическая химия. Химия элементов. Т. 2. М.: Изд-во МГУ; ИКЦ "Академкнига", 2007. 670 с.
37. *Lebedev I., Dmitriyeva E.A., Bondar E. et al.* // Fluct. Noise Lett. 2022. V. 21. № 2. P. 2250016.
<https://doi.org/10.1142/S021947752250016X>
38. Электронный ресурс. Научно-образовательный портал "Большая российская энциклопедия". <https://bigenc.ru>. Дата обращения 30.07.2024 г.
39. *Шилова О.А.* // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. P. 201.
40. *Shilova O.A.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 599.
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05279-y>
41. *Рогов С.В.* Исследование взаимодействия хлорного олова с этанолом. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена, 1955. 12 с.
42. *Румянцева Т.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 7. С. 1124.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X2307017X>
43. *Смолянинов И.В., Бурмистрова Д.А., Поморцева Н.П. и др.* // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 3. С. 138.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22600266>
44. *Клюев М.Б., Хидекель М.Л.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1.
45. *Filippatos P.P., Sharma R., Soultati A. et al.* // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 2524.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-29312-6>
46. *Konan F.K., Hartiti B., Batan A., Aka B.* // e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 2019. V. 17. P. 163.
<https://doi.org/10.1380/ejssnt.2019.163>

COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF THIN TRANSPARENT FILMS OBTAINED FROM SOLS BASED ON TiN(IV) COMPOUNDS

E. A. Bondar'^a, O. A. Shilova^{a, b}, I. A. Lebedev^a, E. A. Dmitrieva^a, A. I. Fedossimova^a,
A. S. Kovalenko^b, A. M. Nikolaev^{b, *}, S. A. Ibraimova^a, A. K. Shongalova^a, U. B. Issayeva^a

^a*Institute of Physics and Technology, Satpayev University, Almaty, 050013 Kazakhstan*

^b*Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

^{*}*e-mail: floijan@gmail.com*

The results of a comparative study of the composition and structure of thin films formed from film-forming sol-gel compositions based on $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ precursors are presented. The features of the morphology and distribution of Sn, N and Cl atoms over the surface of the films were analyzed, as well as the transparency of the films depending on the amount of ammonium hydroxide introduced into the sol-gel composition. Possible chemical processes and reaction products underlying film formation and crystallization of film surfaces are considered. It was shown that the size and shape of the resulting skeletal crystals depend on the amount of ammonium hydroxide introduced into the sol-gel system. Formation of SnO_2 crystals and crystals containing NH_4Cl was studied in the films at the nano- and micro scales by using optical and electron microscopy and X-ray phase analysis. The new data obtained make it possible to control the morphology and composition of the synthesized thin films by changing the ratio of sol-gel synthesis precursors.

Keywords: sol-gel synthesis, surface morphology, interaction with ethanol, ammonia hydroxide, skeletal crystals, film transparency