

УДК 539.21, 539.23

МОДИФИКАЦИЯ ПЛАЗМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА**Е.А. Грушевская, Е.А. Дмитриева, С.А. Ибраимова, И.А. Лебедев, К.А. Мить,
Д.М. Мухамедшина, А.И. Федосимова**Физико-технический институт, Satbayev University, ул. Ш. Ибрагимова 11, Алматы, Казахстан
e-mail: grushevskaiya@bk.ru**Аннотация**

В данной работе было проведено исследование изменения физических характеристик тонких пленок, полученных из раствора тетрахлорида олова, после обработки водородной и кислородной плазмой. Обработка водородной плазмой тлеющего разряда приводит к уменьшению прозрачности пленки на 3-15%, в то время как обработка кислородной плазмой ведет к лишь незначительному (1-5%) ее уменьшению. Заметное уменьшение прозрачности пленки, после обработки водородной плазмой, объясняется образованием непрозрачных соединений SnO, увеличивающих коэффициент поглощения с $2,5 \cdot 10^3$ до $5,91 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и влияющих на электрические характеристики пленки. Обработка в кислородной плазме не предполагает формирование SnO, а слабое изменение прозрачности пленки связано с разрушающим воздействием плазмы на структурное совершенство кристаллитов SnO₂. Обработка в кислородной плазме ведет к уменьшению размеров кристаллитов SnO₂. Предположено, что это вызвано разрушающим действием массивных ионов кислорода плазмы на структуру кристаллитов. Обнаруженный рост плотности пленки при пропорциональном уменьшении ее толщины объясняется заполнением межкристаллитных пустот кластерами SnO₂. Установлено, что обработка в водородной плазме пленок диоксида олова, синтезированных золь-гель методом, ведет к увеличению размеров кристаллитов SnO₂. Предположено, что это вызвано сегрегирующим воздействием легких ионов водорода в плазме, приводящего к перестройке и объединению кристаллитов так, как это происходит при изотермическом отжиге. Уменьшение толщины пленки на 10% при сохранении плотности пленки объясняется образованием и десорбцией молекул H₂O. Это приводит к появлению большого количества вакансий кислорода, формированию молекул SnO на поверхности кристаллитов SnO₂, и, как следствие, снижению стехиометрии и прозрачности пленки. Получено, что после обработки в плазме абсолютные значения сопротивления пленки SnO₂, синтезированной золь-гель методом, и наклон кривой температурной зависимости существенным образом зависят от типа плазмообразующего газа. Предполагается, что тип плазмообразующего газа (H₂ или O₂) влияет на концентрацию кислородных вакансий в пленке.

Ключевые слова: тонкие пленки диоксида олова, золь-гель метод, обработка плазмой, тетрахлорид олова

Введение

Диоксид олова является широкозонным полупроводником n-типа, электропроводность которого чрезвычайно чувствительна к состоянию поверхности в области температур 300–800 К, при которых на его поверхности идут окислительно-восстановительные реакции. Поверхность SnO₂ обладает высокими абсорбционными свойствами и реакционной способностью, что обусловлено наличием в зоне проводимости SnO₂ свободных электронов, а также присутствием кислородных вакансий и активного хемосорбированного кислорода. Нанокристаллические пленки диоксида олова селективно чувствительны к присут-

ствию в окружающей атмосфере токсичных газов, органических и некоторых биологических молекул. Это свойство стало основой широкого применения тонких пленок SnO₂ в качестве чувствительных слоев сенсоров токсичных и взрывоопасных газов [1].

Среди большого количества перспективных физических и химических методов получения тонких пленок SnO₂ интенсивно развивающаяся в последние годы золь-гель технология выделяется возможностью получения пленок с однородным составом, контролируемым введением примесей, микро-пористостью и малыми размерами кристаллитов [2]. Кроме того, золь-гель технология является экономичным методом получения пленок, не требующим дорогостоящего оборудования,

отличается высокой степенью очистки уже на стадии исходного сырья, низкой температурой обработки, минимальными отходами и т.д.

Для модификации свойств пленок SnO₂ широко используются термическая [3] и плазменная обработки [4]. В ряде работ [5-9] сообщалось о влиянии обработки плазмой на чувствительность датчиков. В основном применяется обработка пленок кислородной и водородной плазмой. В этих работах исследования влияния плазмы на параметры пленок проводились с помощью различных методик, таких как электронная микроскопия, анализ дифракционных картин на основе электронного и рентгеновских излучений, электропроводности и так далее.

В данной работе исследовалось изменение (после обработки кислородной и водородной плазмой) электрических и газочувствительных свойств SnO₂ пленок, оптических параметров, определенных из спектров пропускания, в сочетании с изменениями структурных характеристик на основе данных рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии.

Методика обработки образцов в плазме тлеющего разряда

Коллоидный раствор для получения наноструктурированных пленок диоксида олова был изготовлен из тетраоксида олова путем растворения в этаноле высокой очистки. Раствор наносили на стеклянную подложку, расположенную на специально разработанном столике ротора стандартной центрифуги. Скорость вращения центрифуги составила 3800 об/мин. Время центрифугирования составляло от 3 до 5 сек. Подложки с нанесенной пленкой высушивались с помощью инфракрасного излучателя при температуре 80 °С в течение 3-5 минут для предотвращения трещин на пленках SnO₂ [10]. Затем образцы подвергались сушке в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 15 минут. Количество осажденных слоев на каждой из пленок SnO₂ составило 15. Толщина синтезированных пленок определялась взвешиванием подложек с нанесенными пленками.

Исследованные после синтеза пленки обрабатывались водородной и кислородной плазмой тлеющего разряда. Температура образцов при обработке не превышала 100 °С. Время обработки 5 минут.

Методы исследований пленок

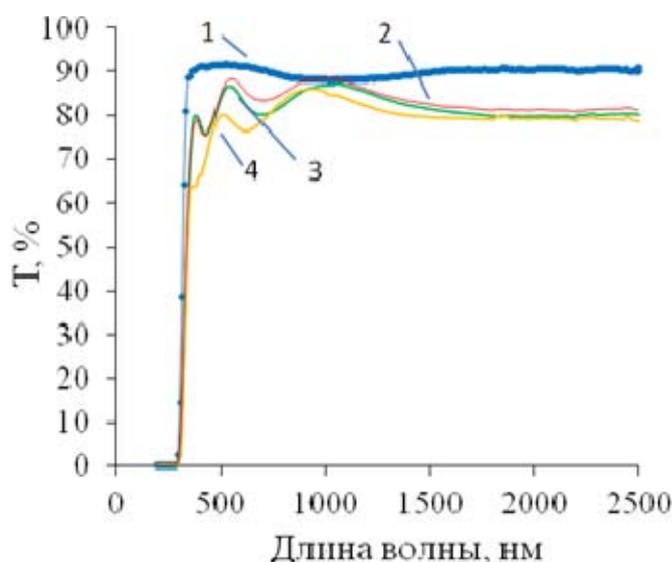
Электрические характеристики и газочувствительность нелегированных пленок диоксида олова изучались при различных концентрациях газов в диапазоне температур от 30 до 300 °С на экспериментальной установке, позволяющей контролировать температуру подложки с точностью ± 1 °С.

Структура осажденных пленок изучалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного ($0.05 \times 1.5 \text{ мм}^2$) монохроматического пучка рентгеновских лучей (CuK _{α}), направленного под углом 5° к поверхности образца. Средний размер кристаллитов рассчитывался по методу Джонса из полуширины рентгеновских линий [11]. Исследование топографии пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе JSPM-5200 (JEOL, Япония) полуконтактным методом на воздухе.

Оптические свойства, структура и фазовый состав пленок

На рисунке 1 представлены спектры оптического пропускания пленок диоксида олова после синтеза, обработки в кислородной и водородной плазмах в течение 5 минут.

Обработка водородной плазмой тлеющего разряда привела к уменьшению прозрачности на 3-15% в коротковолновой области спектра (рисунок 1, кривая 4), в то время как обработка кислородной плазмой привела к незначительному ее уменьшению на 1-5% (рисунок 1, кривая 3). Такое уменьшение прозрачности тонкой пленки после обработки водородной плазмой может свидетельствовать об образовании непрозрачных соединений, таких как SnO и Sn.



1 – подложка; 2 – пленка после осаждения и отжига при 400 °С в течение 15 минут;
3 – после обработки в кислородной плазме; 4 – после обработки водородной плазме

Рис. 1. Оптические спектры пропускания пленок SnO₂ до и после обработки плазмой в течение 5 минут.

Однако, согласно данным рентгеновской дифракции поликристаллические фазы SnO и Sn в пленках, обработанных водородной плазмой, отсутствуют (таблица 1). Эти данные не опровергают возможность наличия соединений SnO и Sn в аморфном состоянии или в виде нанокластеров. Появление металлических субнанометрических кластеров олова обычно приводит к снижению $T(\lambda)$ в диапазоне 1200-2500 нм, связанному с увеличением концентрации свободных носителей заряда [12]. По-

добное уменьшение коэффициента пропускания для исследуемых пленок после обработки в водородной плазме не наблюдается. Это указывает на отсутствие атомов Sn. Но это не исключает возможности присутствия SnO, увеличивающего коэффициент поглощения с $2,5 \cdot 10^3$ до $5,91 \cdot 10^3$ см⁻¹ (таблица 1), который может оказать влияние на электрические характеристики пленки за счет увеличения количества вакансий кислорода.

Таблица 1 – Оптические и структурные параметры пленок SnO₂

Оптические и структурные параметры	Плазменная обработка		
	400 °С, 15 мин	О-плазма	Н-Плазма
n, показатель преломления	1,741	1,816	1,734
D, толщина пленки, нм	316	297	288
E _g , ширина запрещенной зоны, эВ	4,1	4,1	4,0
ρ, плотность, г/см ³	5,40	5,80	5,36
k, коэффициент поглощения, 1/см	$2,5 \cdot 10^3$	$3,05 \cdot 10^3$	$5,91 \cdot 10^3$
V, пористость,	22,3	16,5	22,8
Средний размер кристаллитов, нм	SnO ₂ (110)	5,0	5,5
	SnO ₂ (101)	6,5	6,0
	SnO ₂ (211)	6,0	4,5

С другой стороны, обработка в кислородной плазме не предполагает формирование SnO, а слабое изменение прозрачности пленки связано с разрушающим воздействием плазмы

на структурное совершенство кристаллитов (таблица 1).

Оптические постоянные пленок диоксида олова рассчитывались методом огибающих из спектров пропускания [13]. Оптическая шири-

на запрещенной зоны была определена из выражения для разрешенных прямых переходов. Значения пористости и плотности пленок определены из выражения Лорентц-Лоренца [14]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Проведенный рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок показал наличие кристаллитов SnO₂. Действие кислородной и водородной плазм не привели к образованию других поликристаллических фаз. Результаты расчетов кристаллитов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты рентгеновских дифрактометрических измерений для пленок SnO₂, обработанных кислородной и водородной плазмами

Вид обработки	Средний размер кристаллитов по плоскостям, нм		
	(110)	(101)	(211)
Без обработки	5,1	6,3	6,1
Кислородная плазма	5,3	6,0	4,4
Водородная плазма	6,7	9,7	10,2

Как видно из таблицы 2 воздействие кислородной плазмой на синтезированные золь-гель методом пленки, приводит к росту кристаллитов SnO₂ в плоскости (110), в то время как по плоскостям (101) и (211) наблюдается уменьшение размера кристаллитов. Действие водородной плазмы на пленку SnO₂ приводит к росту размеров кристаллитов по всем наблюдаемым плоскостям.

Уменьшение размеров кристаллитов SnO₂ при обработке в кислородной плазме вызвано разрушающим действием массивных ионов кислорода на структуру кристаллитов. Рост плотности пленки при соответствующем пропорциональном уменьшении ее толщины предположительно вызван заполнением межкристаллитных пустот кластерами SnO₂.

Увеличение размеров кристаллитов SnO₂ при обработке в водородной плазме вызвано сегрегирующим воздействием легких ионов водорода в плазме, под воздействием которых происходит перестройка и объединение кристаллитов так, как это происходит при изотермическом отжиге. Уменьшение толщины на 10% при сохранении плотности пленки предположительно происходит за счет образования и десорбции молекул H₂O и образования большого количества вакансий кислорода. При этом имеет место формирование молекул SnO на поверхности кристаллитов SnO₂, вследствие чего снижается стехиометрия и прозрачность пленки.

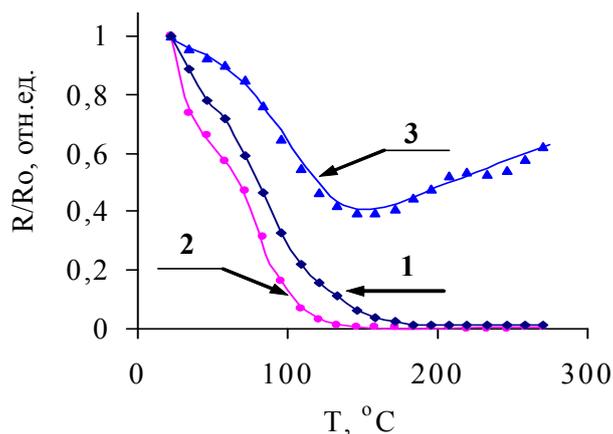
Влияние плазменной обработки на электрические и газочувствительные свойства тонких пленок SnO₂

На рисунке 2 приведена зависимость относительного сопротивления пленки SnO₂ от температуры после плазменных обработок пленок SnO₂. Обработка проводилась в течение 5 мин. После обработки в кислородной плазме поверхностное сопротивление увеличилось с 16 до 133 кОм·см, по-видимому, вследствие уменьшения количества вакансий кислорода.

Обработка в водородной плазме приводит к увеличению количества кислородных вакансий и, соответственно, к уменьшению сопротивления с 192 до 3,1 кОм. Относительное сопротивление с ростом температуры уменьшается медленнее (рисунок 2, кривая 3). Обработка в кислородной плазме приводит к появлению избыточного кислорода в пленке и, соответственно, к увеличению сопротивления с 192 до 640 кОм, изменение относительного сопротивления с ростом температуры происходит быстрее ввиду десорбции избыточного кислорода (рисунок 2, кривая 2).

Тонкие пленки SnO₂, подвергнутые плазменной обработке, исследовались на чувствительность к парам этанола.

Первоначально определялась температура, при которой наблюдалась максимальная чувствительность пленки к исследуемому газу.



1 – после осаждения и отжига при 400 °C в течение 15 минут; 2 – обработка в кислородной плазме; 3 – водородной плазме

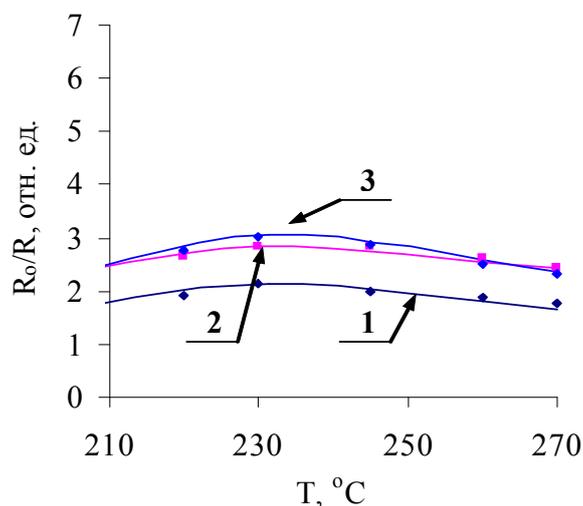
Рис. 2. Зависимость относительного сопротивления пленки SnO₂ от температуры.

Затем при найденной температуре проводились измерения чувствительности при различных концентрациях газа

Газочувствительность определялась как отношение $\gamma = R_0/R_T$, где R_0 , R_T – сопротивление газочувствительного слоя в чистом воздухе и в смеси воздуха с детектируемым газом, соответственно.

На рисунке 3 приведены кривые зависимости чувствительности от температуры для пленок при концентрации этанола 500 ppm. Максимум чувствительности пленок к парам

этанола имеет место при температуре 235 °C (рисунок 3, кривая 1). Наблюдается значительный рост чувствительности полученных пленок после обработки в плазме. После обработки в плазме рост чувствительности происходит без увеличения рабочей температуры. Наблюдающийся рост чувствительности после обработки в плазме может быть вызван увеличением размеров нанопор и нанотрещин при бомбардировке ионами кислорода или водорода плазмы.



1 – после отжига при 400 °C в течение 15 мин; 2 – после обработки в кислородной плазме; 3 – после обработки в водородной плазме

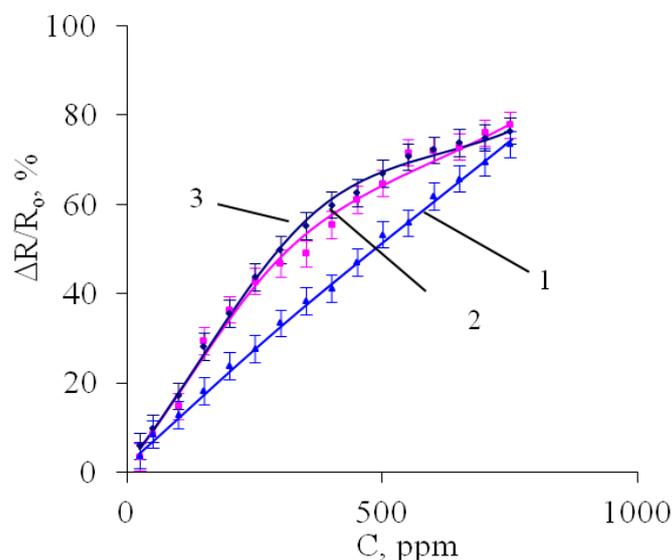
Рис. 3. Температурная зависимость чувствительности к парам этанола (500 ppm) пленок SnO₂ после обработки в течение 5 минут в плазме.

На рисунке 4 приведены результаты изменения чувствительности пленок, обработанных

водородной и кислородной плазмами, при рабочей температуре 235 °C от концентрации

паров этанола. Видно, что заметная чувствительность проявляется даже при концентрации паров этанола меньше 25 ppm. Линейность чувствительности в области низких концен-

траций позволяет использовать эти пленки для создания сенсоров чувствительных к парам этанола в выдохе человека [15–17].



1 – после отжига при 400 °С в течение 15 мин; 2 – после обработки в кислородной плазме; 3 – после обработки в водородной плазме

Рис. 4. Зависимость чувствительности от концентрации паров этанола пленок SnO₂ после плазменной обработки в течение 5 мин при рабочей температуре 235 °С

Для изучения быстрodeйствия газочувствительной пленки в объем реактора за время порядка десятых долей секунды вводилось заданное количество идентифицируемого газа. В таблице 3 представлены значения времени отклика сенсора на концентрацию этанола 500 ppm. За время отклика бралось время, за кото-

рое сопротивление пленки падало на 90%. Как видно из таблицы 3, время отклика сенсора сокращается при воздействии плазмы, с 5 до 2 сек. Однако время восстановления сопротивления до исходного значения увеличивается с 90 сек до 110 сек.

Таблица 3 – Время отклика и восстановления пленок SnO₂

Параметры чувствительности	Вид обработки		
	400 °С, 15 мин	О-плазма	Н-плазма
Время отклика, сек	5	2	3
Время восстановления, сек	90	110	100

Заключение

Проведено исследование изменения физических характеристик тонких пленок, полученных из раствора тетрахлорида олова, после обработки водородной и кислородной плазмой. Получено, что обработка водородной плазмой тлеющего разряда пленок диоксида олова, синтезированных золь-гель методом,

приводит к уменьшению прозрачности пленки на 3-15%, в то время как обработка кислородной плазмой ведет к лишь незначительному (1-5%) ее уменьшению. Заметное уменьшение прозрачности пленки, после обработки водородной плазмой, объясняется образованием непрозрачных соединений SnO, увеличивающих коэффициент поглощения с $2,5 \cdot 10^3$ до $5,91 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и влияющих на электрические ха-

рактеристики пленки. Обработка в кислородной плазме не предполагает формирование SnO, а слабое изменение прозрачности пленки связано с разрушающим воздействием плазмы на структурное совершенство кристаллитов SnO₂.

Установлено, что обработка в кислородной плазме ведет к уменьшению размеров кристаллитов SnO₂ в пленках диоксида олова, синтезированных золь-гель методом. Предполагается, что это вызвано разрушающим действием массивных ионов кислорода плазмы на структуру кристаллитов. Обнаруженный рост плотности пленки при пропорциональном уменьшении ее толщины объясняется заполнением межкристаллитных пустот кластерами SnO₂.

Установлено, что обработка в водородной плазме пленок диоксида олова, синтезированных золь-гель методом, ведет к увеличению размеров кристаллитов SnO₂. Предполагается, что это вызвано сегрегирующим воздействием легких ионов водорода в плазме, приводящего к перестройке и объединению кристаллитов так, как это происходит при изотермическом отжиге. Уменьшение толщины пленки на 10% при сохранении плотности пленки объясняется образованием и десорбцией молекул H₂O. Это приводит к появлению большого количества вакансий кислорода, формированию молекул SnO на поверхности кристаллитов SnO₂, и, как следствие, снижению стехиометрии и прозрачности пленки.

Получено, что после обработки в плазме абсолютные значения сопротивления пленки SnO₂, синтезированной золь-гель методом, и наклон кривой температурной зависимости существенно образом зависят от типа плазмообразующего газа. Предполагается, что тип плазмообразующего газа (H₂ или O₂) влияет на концентрацию кислородных вакансий в пленке.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках проекта BR05236404.

Литература

- 1 Sunita Mishra, Ghanshyam C., Nathal Ram, Satinder Singh, Bajpai R.P., Bedi R.K. Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol-gel process // Bull.Mter.Sci. – 2002. - Vol. 25, № 3. – P. 231-234.
- 2 Мухамедшина Д.М., Бейсенханов Н.Б., Мить К.А., Дмитриева Е.А., Медетов Н.А. Применение термических и плазменных обработок для модификации свойств тонких пленок SnO₂ // Перспективные материалы. – 2012.– №1.– С.35-42.
- 3 Chaturvedi A., Mishra V.N., Dwivedi R., Srivastava S.K. Selectivity and sensitivity studies on plasma treated thick film tin oxide gas sensors //Microelectronics Journal. – 2000. – Vol. 31. - P. 283-290.
- 4 Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A., Botvin V.A., Valitova I.V., Dmitrieva E.A. Influence of plasma treatments on the properties in SnO_x thin films // Journal of High Temperature Material Processes. – 2006. – V.10. – Issue 4. – P. 603-616.
- 5 R. Srivastava, R. Dwivedi and S.K. Srivastava. Effect of oxygen, nitrogen and hydrogen plasma processing on palladium doped tin oxide thick film gas sensors // Physics of Semiconductor Devices, Narosa Publishing House, New Delhi, India. – 1998. – P.526-528.
- 6 Jiang J.C., Lian K., Meletis E.I. Influence of oxygen plasma treatment on the microstructure of SnO_x thin films // Thin Solid Films.-2002. – 411 – P. 203-210.
- 7 Minami T., Sato H., Nanto H. and Takata S. Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide // Thin Solid Films.-1989. – 176 – P.277-282.
- 8 Mukhamedshina D.M. and Beisenkhanov N.B. Influence of Crystallization on the properties of SnO₂ nanofilms, synthesized by sol-gel technique // Chapter in book "Crystallization / Book 2", ISBN 979-953-307-878-5" by INTECH. – 2012. – P. 219–258.
- 9 Dmitrieva E.A., Mukhamedshina D. M., Mit' K. A., Beisenkhanov N.B. The Effect of NH₄F and NH₄OH on the Structure and Physical Properties of Thin SnO₂ Films Synthesized by the Sol-Gel Method // Glass Physics and Chemistry. – 2014. –Vol.40, N1. – P.31-36.
- 10 Дмитриева Е.А. Влияние изотермического отжига на чувствительность к этанолу тонких пленок SnO₂, легированных фтором. – Сборник докладов Международной конференции «Ядерная и радиационная физика», 2011. – С. 445-449.
- 11 Тейлор А. Рентгеновская металлография. – М.: «Металлургия», 1965. – 663 с.

12 Sutichai Chaisitsak. Nanocrystalline SnO₂:F thin films for liquid petroleum gas sensors // Sensors. – 2011. – No 11. – P.7127–7140.

13 Pronin Igor, Dimitrov Dimitre Tz., Krasteva Ludmila K. and all. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films // Sensors and Actuators A. – 2014. –2-6. – P.88-96.

14 Sutichai Chaisitsak. Nanocrystalline SnO₂:F thin films for liquid petroleum gas sensors // Sensors. – 2011. – No 11. – P.7127–7140.

15 Pronin Igor, Dimitrov Dimitre Tz., Krasteva Ludmila K. and all. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensi-

tive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films //Sensors and Actuators A. – 2-6. – P.88-96.

16 Ponomareva A.A., Moshnikov V.A., Maslova O.A., Yuzyuk Yu. I., and Suchaneck G. Effect of the thermal annealing on the surface of sol-gel prepared oxide studied by atomic force microscopy and Raman spectroscopy// Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40, No.1. – P.99–105.

17 Рябцев С.В., Юкиш А.В., Ханго С.И., Юраков Ю.А., Шапошник А.В., Домашевская Э.Л. Кинетика резистивного отклика тонких пленок SnO_{2-x} в газовой среде // ФТП. – 2008. – Т.42, вып. 4. – С.491-495.

ҚАЛАЙЫНЫҢ ЕРІТІНДІСІНЕН АЛЫНҒАН ЖҰҚА ПЛЕНКАНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ПЛАЗМАНЫҢ ӘСЕРІМЕН ӨЗГЕРТУ

Е.А. Грушевская, Е.А. Дмитриева, С.А. Ибраимова, И.А. Лебедев, К.А. Мить,
Д.М. Мухамедшина, А.И. Федосимова

Физика-техникалық институты, Сәтбаев университеті, Ш.Ибрагимов көшесі, 11, Алматы қ., Қазақстан

Андатпа

Осы мақалада сутегі және оттегі плазмасымен өңдеуден кейін қалайы тетрахлорид ерітіндісінен алынған жұқа пленкалардың физикалық қасиеттерінің өзгерісіне зерттеу жүргізілді. Солғын разрядты сутегі плазмасымен өңдеу пленканың мөлдірлігін 3-15% -ға азайтуға әкеледі, ал оттегі плазмасымен өңдеу оның шамамен тек (1-5%) төмендеуіне әкеледі. Сутегі плазмасымен өңдегеннен кейін пленканың мөлдірлігінің елеулі төмендеуі жұту коэффициентін $2,5 \cdot 10^3$ -тен $5,91 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ -ге дейін көтеретін және пленканың электірлік қасиеттеріне әсер ететін мөлдір емес SnO қосындыларының пайда болуымен түсіндіріледі. Оттегі плазмасымен өңдеу SnO-ның қалыптасуын ұйғармайды және пленканың мөлдірлігінің шамалы өзгеруі плазманың SnO₂ кристаллиттерінің құрылымдық тазалығына плазманың қирата әсер етуіне байланысты. Оттегі плазмасымен өңдеу SnO₂ кристаллиттерінің мөлшерін азайтады. Бұл плазманың ауыр оттегі иондарының кристаллиттердің құрылымын бұзу әсерімен байланысты деп болжануда. Анықталған пленка тығыздығының ұлғаюы, оның қалыңдығының пропорционалды төмендеуі кезінде, SnO₂ кластерлерімен бос орындардың толтырылуы арқылы түсіндіріледі. Золь-гель әдісімен синтезделген қалайы қостотығының пленкаларын сутегі плазмасымен өңдеу SnO₂ кристаллиттерінің мөлшерін арттыруға әкелетіні анықталды. Бұл плазмадағы жеңіл сутегі иондарының сегрегациялық әсерінен туындайды, бұл изотермиялық күйдіру кезінде кристаллиттердің қайта пайда болуына және шоғырлануына әкеледі. Пленка тығыздығын сақтай отырып, пленканың қалыңдығын 10%-ға төмендету H₂O молекулаларының қалыптасуымен және десорбциясымен түсіндіріледі. Бұл оттегінің көптеген бос орындарының пайда болуына, SnO₂ кристаллиттерінің бетіндегі SnO молекулаларының пайда болуына және соның салдарынан пленканың стехиометриясын және мөлдірлігін төмендетуге әкеледі. Плазмамен өңдеуден кейін, золь-гель әдісімен синтезделген SnO₂ пленкасының кедергісінің абсолюттік мәндері және температура тәуелділігінің қисық сызықтары плазманы құрайтын газ түріне байланысты. Плазманы құрайтын газдың түрі (H₂ немесе O₂) пленкадағы оттегілік бос орындардың шоғырлануына әсер етеді деп болжануда.

Түйінді сөздер: қалайы қостотығының жұқа пленкалары, золь-гель әдісі, плазмамен өңдеу, қалайы тетрахлориді

MODIFICATION BY PLASMA EXPOSURE OF PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THIN FILMS OBTAINED FROM TIN TETRACHLORIDE SOLUTION

**E.A. Grushevskaya, E.A. Dmitrieva, S.A. Ibraimova, I.A. Lebedev, K.A. Mit,
D.M. Mukhamedshina, A.I. Fedosimova**

Institute of Physics and Technology, Satbayev University
Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh.Ibrahimov str., 11

Abstract

In this paper, the change in the physical characteristics of thin films obtained from a solution of tin tetrachloride after treatment with hydrogen and oxygen plasmas, is studied. Processing by hydrogen plasma of a glow discharge leads to a decrease in the transparency of the film by 3-15%, while treatment with oxygen plasma leads to only a slight (1-5%) decrease of the transparency. A noticeable decrease in the transparency of the film after treatment with hydrogen plasma is explained by the formation of opaque SnO compounds, which increase the absorption coefficient from $2.5 \cdot 10^3$ to $5.91 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ and which affect the electrical characteristics of the film. Processing in oxygen plasma does not involve the formation of SnO, and a slight change in the transparency of the film is associated with the destructive effect of plasma on the structure of SnO₂ crystallites. Treatment in an oxygen plasma leads to a decrease in the size of SnO₂ crystallites. It is assumed that this is due to the destructive action of massive oxygen ions of the plasma on the structure of the crystallites. The observed increase in the film density with a proportional decrease in its thickness is explained by the filling of intercrystalline voids with SnO₂ clusters. It has been established that the treatment in hydrogen plasma of tin dioxide films synthesized by the sol-gel method leads to an increase in the size of SnO₂ crystallites. It is suggested that the increase is caused by the segregating action of light hydrogen ions in the plasma, which leads to the rearrangement and integration of crystallites as it occurs in isothermal annealing. Reduction of the film thickness by 10% while maintaining the film density is explained by the formation and desorption of H₂O molecules. This leads to the appearance of a large number of oxygen vacancies, the formation of SnO molecules on the surface of the SnO₂ crystallites, and, as a consequence, to a decrease in the stoichiometry and transparency of the film. It was obtained that, after processing in plasma, the absolute values of the resistance of the SnO₂ film synthesized by the sol-gel method and the slope of the temperature dependence curve depend significantly on the type of plasma-forming gas. It is assumed that the type of plasma-forming gas (H₂ or O₂) affects the concentration of oxygen vacancies in the film.

Keywords: thin films of tin dioxide, sol-gel method, plasma exposure, tin tetrachloride