

**ФИЗИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
PHYSICAL SCIENCES
ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ**

УДК 538.9

МРНТИ 29.19.16; 29.19.22

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-1-271-285>

^{1*}Бондарь Е.А.,

PhD, старший научный сотрудник ФТИ, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,

*e-mail: bondar@sci.kz

¹Лебедев И.А.,

д.ф.-м.н., ORCID ID: 0000-0002-7562-9925,

e-mail: lebedev692007@yandex.ru

¹Дмитриева Е.А.,

к.ф.-м.н., ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,

e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

¹Федосимова А.И.,

PhD, ассоц. профессор, ORCID ID: 0000-0001-9607-6074,

e-mail: ananastasia@list.ru

²Кучкаров К.М.,

д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории фотоэлектроники,

ORCID ID: 0000-0002-2238-7205,

e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

²Кулагина Н.А.,

младший научный сотрудник, ORCID ID: 0000-0003-3044-8159,

e-mail: nataly.kulagina@gmail.com

¹Ибраимова С.А.,

ORCID ID: 0000-0002-6652-9252,

e-mail: sayara_ibraimova@mail.ru

¹Шонғалова А.Қ.,

PhD, старший научный сотрудник ФТИ, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Кемелбекова А.Е.,

PhD, старший научный сотрудник ФТИ, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,

e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

¹Физико-технический институт, Satbayev University,

г. Алматы, Казахстан

²Физико-технический институт Академии наук Республики Узбекистан,

г. Ташкент, Узбекистан

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Аннотация

В данной статье были синтезированы тонкие пленки на основе диоксида олова, содержащие иерархические структуры. Процесс «взрачивания» данных структур осуществлялся при помощи внедрения гидроксида аммония в состав исходных пленкообразующих растворов. Форма и объем иерархических структур регулировались количеством внедряемого гидроксида аммония. Изучались также оптические свойства получаемых образцов для дальнейшего применения в качестве прозрачных проводящих покрытий. Наносились пленки при помощи спрей-пиролиза. При проведении картирования было установлено, что наибольшее скопление олова наблюдается по контуру структур. Тогда как кислород и хлор распределены относительно равномерно по поверхности образцов. Элементный анализ образцов показал, что во всех образцах соотношение элементов следующее: $\text{Sn} > \text{O}_2 > \text{Cl}_2$. Наибольшее содержание олова в образце, синтезированном из исходного раствора с содержанием 0,8 мл гидроксида аммония. Для определения влияния содержания иерархических структур на оптические свойства были сняты спектры пропускания синтезированных образцов. Анализ результатов показал, что при увеличении добавки гидроксида аммония в составе исходного раствора пропускание у образцов уменьшается, но не критически. Они все равно остаются оптически прозрачными.

Ключевые слова: SnO_2 , золь-гель процесс, наноразмерные пленки, иерархические структуры, картирование образцов, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Одной из отличительных характеристик наноразмерных пленок диоксида олова является сочетание высокой электропроводности с прозрачностью в видимой и ультрафиолетовой областях излучения. Кислородная нестехиометрия оказывает непосредственное влияние на функциональность оксидов. В свою очередь, большую роль в кислородной нестехиометрии играет технология получения оксида и его последующая обработка.

Популярность золь-гель процесса основана на высокой химической однородности получаемых материалов, относительной простоте и экономичности методики [1–7]. Для золь-гель процесса не требуется дорогостоящего, к тому же громоздкого оборудования. При этом можно получать разные наноматериалы, такие как стеклокерамика, нановолокна, нанопорошки, покрытия различного назначения и многое другое [8–10]. За счет изменения исходных характеристик пленкообразующих растворов можно влиять на различные свойства получаемых материалов. Популярность этого метода связана с высокой химической однородностью получаемых продуктов, с возможностью контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счет изменения продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов).

В последние годы в области функциональных материалов четко обозначился тип материала, который можно назвать функциональным иерархическим материалом [11]. К примеру, это различные покрытия, тонкие пленки и т.д. [12]. Такие материалы состоят из элементов нескольких масштабов, которые организованы таким образом, что элементы меньшего масштаба вставлены в элементы большего масштаба. Более того, данные структуры могут быть фрактальными. Их образуют малые структуры абсолютно такой же формы. Как известно, наноматериалы с иерархической структурой могут развиваться как по принципу «снизу – вверх», так и по принципу «сверху – вниз». При этом принцип «снизу – вверх» складывается из модулей (фрагментов), являющихся основой для более сложных структур [13–18]. К материалам, обладающим иерархической структурой поверхности, выстроенной по принципу «снизу – вверх», можно отнести тонкие пленки диоксида олова, синтезированные золь-гель методом [19]. Как известно, спектр применения наноструктурированных пленок на основе диоксида олова весьма широк. Это и применение в качестве детектора формальдегида [20], датчиков различных

газов [21–23], для получения протонпроводящих органо-неорганических композитных мембран [24], для деградации красителей [25], в медицине, биологии и т.д.

Такой широкий спектр применения дает большой потенциал для развития функциональных свойств тонких пленок диоксида олова, обладающих иерархической структурой. Ведь эти самые структуры и способны улучшить качество получаемых материалов, а значит, еще больше расширить спектр их применения. Однако существует ряд проблем, связанных с использованием этих пленок. Это необходимость улучшения экологии производства и повышение чувствительности газовых детекторов. Уменьшение времени отклика датчика для проведения экспресс анализов. Увеличение стабильности показаний датчика при длительной эксплуатации. Поиск способов решений этих проблем является актуальной научной задачей.

Использование наноразмерных наноструктурированных пленок позволит решить ряд существующих проблем. Чистый стехиометрический диоксид олова – диэлектрик. Его высокая проводимость связана с наличием собственных дефектов – вакансий кислорода, образующих мелкие донорные уровни. Поверхность является естественным дефектом структуры в том смысле, что на поверхности происходит обрыв атомной решетки. Размер кристаллитов влияет на физические свойства пленок, что объясняется нестехиометрическим составом пленки. Наноразмерные пленки имеют высокое отношение поверхность/объем и, как следствие, сильнее изменяют свои свойства при адсорбции на поверхности.

Настоящая работа посвящена синтезу при помощи золь-гель процесса тонких пленок на основе диоксида олова, обладающих иерархическими структурами, для дальнейшего применения их в газочувствительных анализаторах, в качестве прозрачных проводящих покрытий, материалов для солнечной энергетики, в медицине и других отраслях науки.

Материалы и методы

В настоящей работе для проведения золь-гель процесса были использованы следующие химические реактивы: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (пятиводный хлорид олова в виде порошка) в количестве 3,9072 г; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (спирт этиловый, соответствующий ГОСТу 5962-13) объемом 100 мл; NH_4OH (гидроксид аммония в виде концентрированного водного раствора). Для приготовления пяти исходных пленкообразующих растворов было взято следующее количество гидроксида аммония: 0 мл; 0,2 мл; 0,4 мл; 0,8 мл; 1,6 мл. Такое количество добавки было выбрано с целью рассмотрения влияния гидроксида аммиака на образование структур с постепенным увеличением его количества в составе исходных растворов.

Пятиводный хлорид олова измельчали до порошкообразного состояния и добавляли в колбу объемом 100 мл. Заливали этиловым спиртом. Гидроксид аммония же вводили в раствор по капельно, чтобы не образовался осадок. Для «созревания» полученные растворы убирали на сутки в темное место. Темное место необходимо также для того, чтобы не выпал осадок. В противном случае растворы будут непригодны к применению.

Взаимодействие химических реактивов в растворах протекает следующим образом:



Реакция с гидроксидом аммония протекает следующим образом:



Пленки наносились на подложки методом спрей-пиролиза, поскольку он обладает рядом преимуществ. Это низкие эксплуатационные затраты, простой способ легирования вещества, большая поверхность зоны покрытия, легкая функциональная подача раствора с любого ракурса. Спрей-пиролиз проводился на разогретой стеклянной подложке. Образцы отжигались при 400 °С, время отжига составило 15 минут.

Структурные характеристики (структура поверхности, картирование и элементный анализ) синтезированных золь-гель методом образцов изучались на электронном микроскопе СС-66 (производства Китая). Спектры пропускания были изучены с применением спектрофотометра UNICO Spectro Quest 2800. Рентгеноструктурный анализ был проведен на приборе Empyrean (Malvern Panalytical, Нидерланды).

Результаты и обсуждение

Функциональные свойства синтезируемых образцов во многом зависят от их структуры. В связи с этим была изучена структура полученных пленок, отожженных при 400 °С. Результаты измерений на электронном микроскопе представлены на рисунке 1.

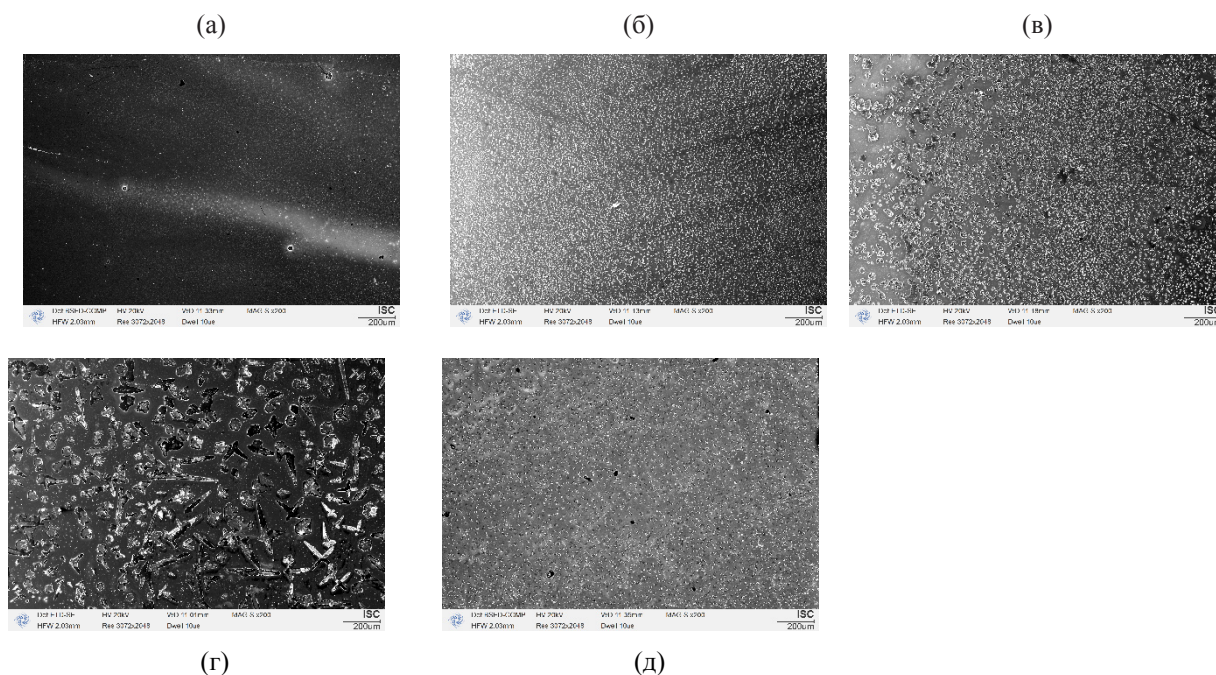


Рисунок 1 – Структура полученных пленок, содержащих гидроксид аммония в 100 мл раствора в следующих количествах: а) 0 мл; б) 0,2 мл; в) 0,4 мл; г) 0,8 мл; д) 1,6 мл. Температура отжига – 400 °С

Как видно из рисунка, структура пленки, представленная на рисунке 1г, существенно отличается от рисунков 1а, 1б, 1в и 1д. В отличие от всех других образцов пленка, представленная на рисунке 1г, содержит некие структуры, размер которых достигает 400 μm . Чтобы более детально их рассмотреть, приведен рисунок 2 – увеличенная копия рисунка 1г. Из рисунка 2 видно, что эти структуры имеют в основном форму крестов. Крестообразные структуры можно отнести к соединению NH_4Cl , поскольку элементарная ячейка хлорида аммония имеет форму, напоминающую крест. Следует отметить, что в данном образце наблюдаются и цветочкоподобные (flower-like) структуры.

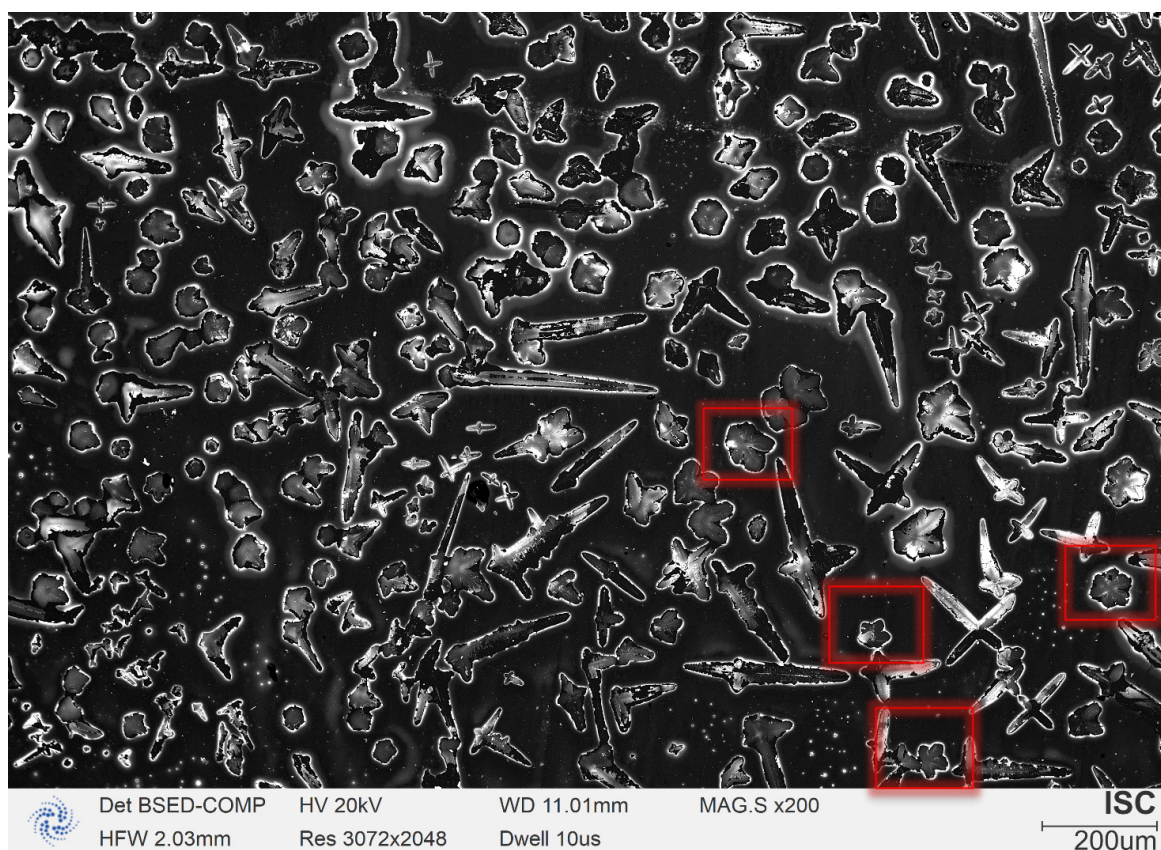


Рисунок 2 – Структура пленок, содержащей крестообразные и цветочкоподобные иерархические структуры (содержание гидроксида аммония в 100 мл раствора составляет 0,8 мл)

Необходимо отметить, что на формирование получаемых иерархических структур температурный отжиг не влияет, поскольку они формируются уже при комнатной температуре. Для примера ниже будет приведено изображение однослойной тонкой пленки диоксида олова, нанесенной методом окупания, при комнатной температуре (рисунок 3).

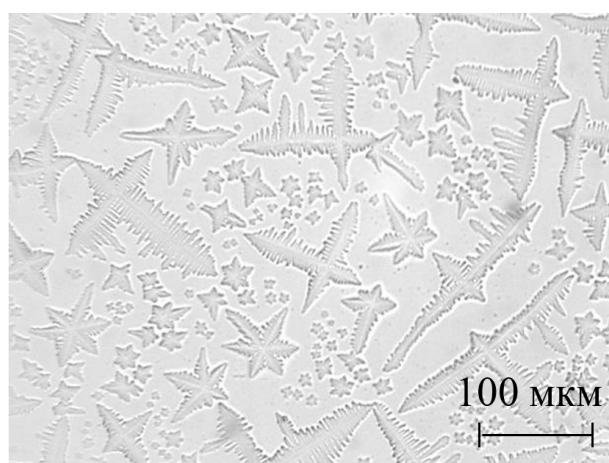
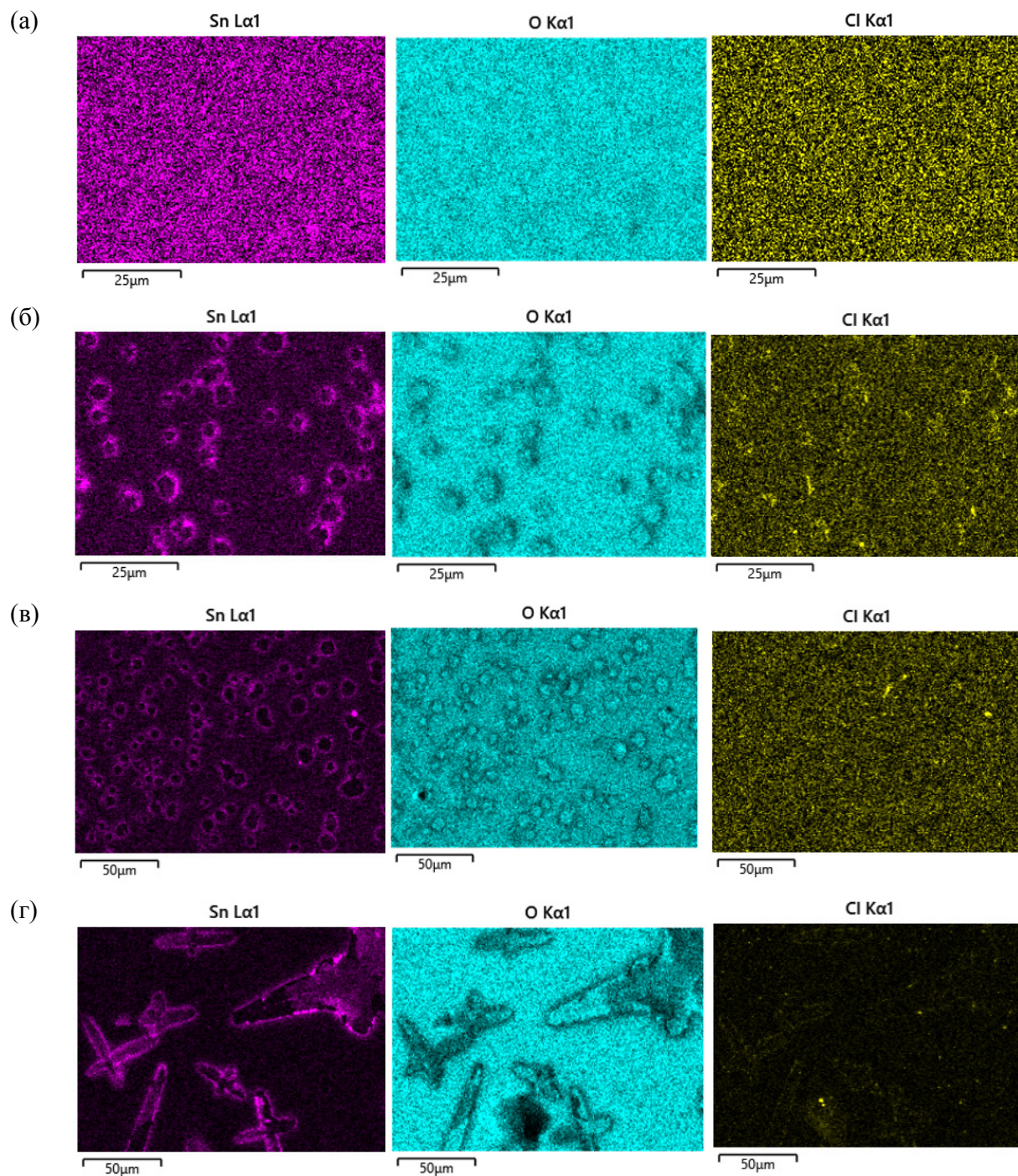


Рисунок 3 – Структура однослойной пленки, содержащей крестообразные и цветочкоподобные иерархические структуры (содержание гидроксида аммония в 100 мл раствора составляет 0,8 мл), при комнатной температуре

Далее было проведено картирование элементов Sn, O₂ и Cl₂ в синтезированных образцах. Полученные данные представлены на рисунке 4.



Продолжение рисунка 4

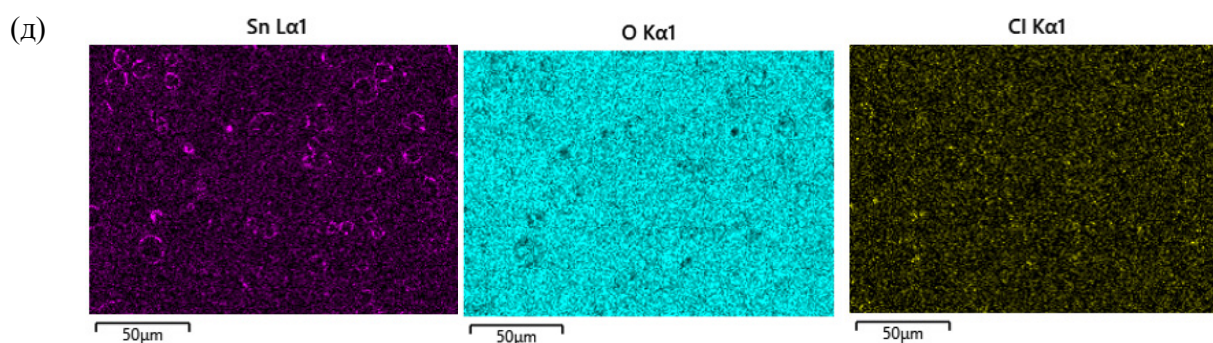


Рисунок 4 – Картирование элементов Sn, O₂ и Cl₂ в синтезированных образцах.
Содержание гидроксида аммония в 100 мл раствора: а) 0 мл; б) 0,2 мл;
в) 0,4 мл; г) 0,8 мл; д) 1,6 мл

Из рисунка 4а видно, что элементы Sn, O₂ и Cl₂ равномерно распределены по всей поверхности образца, в состав исходного раствора которого не был введен гидроксид аммония. Иная ситуация наблюдается в образце, содержащем 0,2 мл гидроксида аммония. Наибольшее скопление олова наблюдается по контуру структур (рисунок 4б). Кислород и хлор распределены равномерно по поверхности образца. При увеличении добавки гидроксида аммония до 0,4 мл (рисунок 4в) наблюдается похожая ситуация как в предыдущем образце (рисунок 4б). Олово также наиболее распределено по контуру структур. Однако по образцу в целом его концентрация меньше. Кислород и хлор также равномерно распределены по образцу. При введении в исходный раствор 0,8 мл гидроксида аммония (рисунок 4г) образуются крестообразные структуры. Наибольшее скопление олова наблюдается непосредственно по контуру и в самих структурах. Наибольшее скопление кислорода, однако, наблюдается непосредственно в основном по поверхности пленки. В структурах его значительно меньше. Тогда как хлор, вероятно, улетучился практически полностью. При добавлении 1,6 мл гидроксида аммония в исходный раствор картина распределения олова схожа с образцом 4б. Кислород распределен равномерно по всему образцу. Хлор распределен равномерно по всему образцу, однако концентрация меньше, чем в образцах 4а, б и в.

Изучение состава полученных пленок с иерархическими структурами было проведено при помощи элементного анализа. Полученные результаты представлены в таблице 1 (содержание гидроксида аммония в 100 мл раствора: а) 0 мл; б) 0,2 мл; в) 0,4 мл; г) 0,8 мл; д) 1,6 мл):

Согласно таблице 1 во всех образцах соотношение элементов следующее: Sn>O₂>Cl₂. Наибольшее содержание олова в образце «г». Содержание составляет 77,80 %. Наименьшее содержание олова в образце «а», который не содержит в исходном растворе гидроксид аммония. Содержание олова в нем 68,92%. Наибольшее содержание кислорода в образце «г». Оно составляет 20,98%. Следует отметить, что именно в данном образце наблюдаются иерархические структуры крестообразной формы. Наименьшее содержание кислорода у образца «а». Составляет 18,58%. Наиболее всего образцы различаются по содержанию хлора в них. Наибольшее содержание хлора у образца «а». Составляет 12,50%. Наименьшее содержание хлора в образце с крестообразными структурами. Оно составляет 1,22%.

Таблица 1 – Элементный анализ синтезированных пленок

(а)	Элемент	Масс. %	Сигма (масс. %)	Атомный %
	Sn	68.92	0.27	27.72
	Cl	12.50	0.19	16.83
	O	18.58	0.19	55.45
	Всего	100		100
(б)	Элемент	Масса %	Сигма (масс.%)	Атомный %
	Sn	77.35	0.07	32.49
	Cl	1.79	0.04	2.52
	O	20.85	0.06	64.99
	Всего	100		100
(в)	Элемент	Масса %	Сигма (вес%)	Атомный %
	Sn	71.48	0.10	29.13
	Cl	9.24	0.06	12.61
	O	19.27	0.07	58.26
	Всего	100		100
(г)	Элемент	Масса %	Сигма (масс. %)	Атомный %
	Sn	77.80	0.10	32.76
	Cl	1.22	0.05	1.71
	O	20.98	0.09	65.52
	Всего	100		100
(д)	Элемент	Масса %	Сигма (масс. %)	Атомный %
	Sn	76.94	0.08	32.25
	Cl	2.31	0.04	3.25
	O	20.74	0.07	64.50
	Всего	100		100

Для дальнейшего понимания формирования иерархических структур в тонких пленках диоксида олова был проведен рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов. Результаты представлены на рисунке 5.

Как видно из рисунка 5, во всех образцах на довольно большом фоне (от аморфной стеклянной подложки) выделяются сигналы от трех кристаллографических плоскостей, а именно $\text{SnO}_2(110)$ на углах рассеяния $2\theta=26.8^\circ$, $\text{SnO}_2(101)$ при $2\theta=33.9^\circ$ и $\text{SnO}_2(211)$ при $2\theta=52.2^\circ$. При этом необходимо отметить, что ширина пика от $\text{SnO}_2(110)$ заметно увеличивается при увеличении содержания гидроксида аммония в 100 мл раствора. При этом необходимо отметить, что в соответствии с формулой Шеррера увеличение ширины пика сигнализирует об уменьшении размеров кристаллитов.

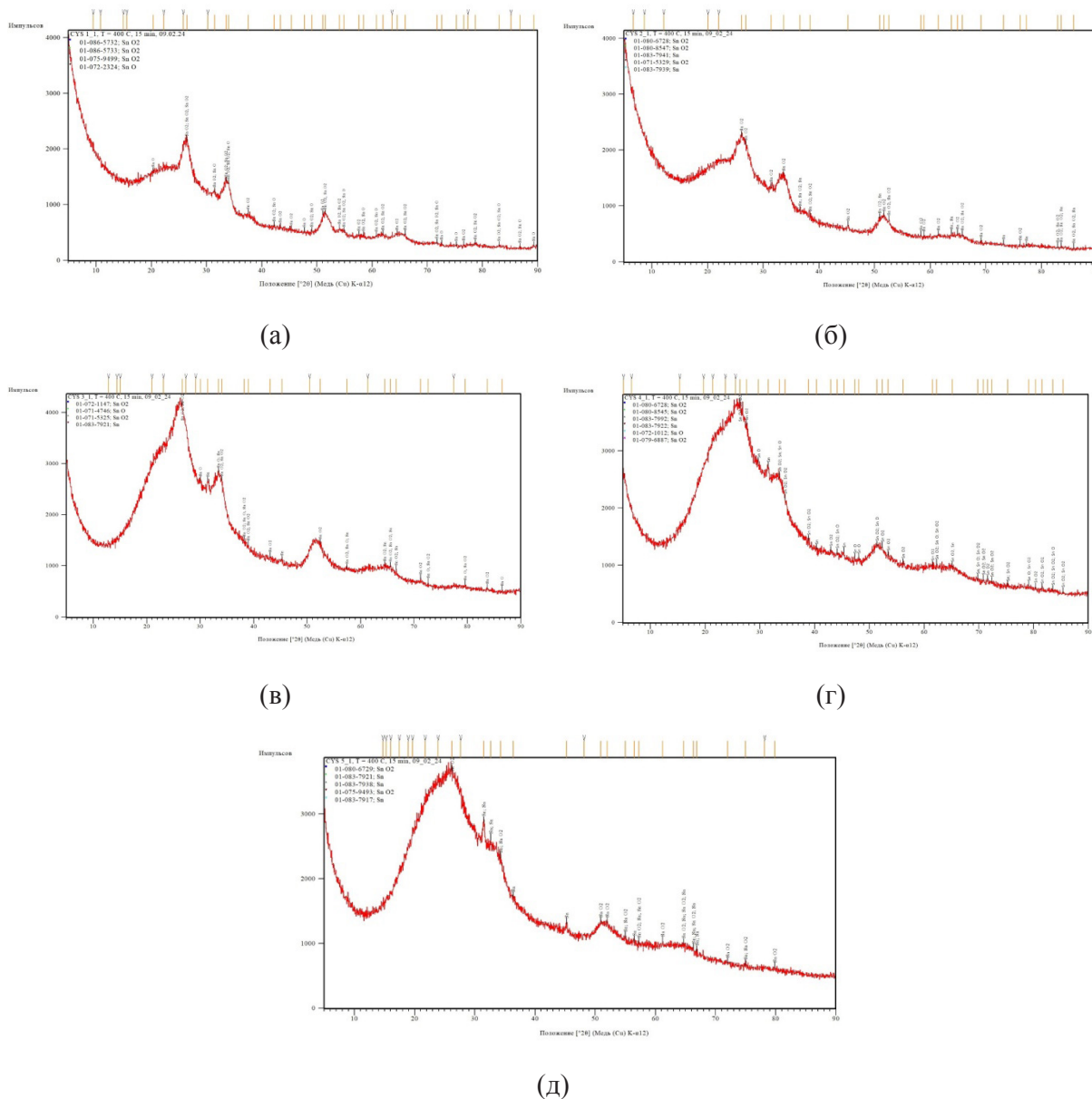


Рисунок 5 – Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов.
Содержание гидроксида аммония в 100 мл раствора:
а) 0 мл; б) 0,2 мл; в) 0,4 мл; г) 0,8 мл; д) 1,6 мл

Для определения влияния содержания иерархических структур на оптические свойства были сняты спектры пропускания синтезированных образцов. Результаты представлены на рисунке 6. Сравнение кривых от образцов сделано со спектром пропускания стеклянной подложки. Пропускание у подложки достаточно высокое. То есть она оптически прозрачна.

Как видно из рисунка 6, спектр пропускания стеклянной подложки находится в области 90% (красная кривая). Спектр пропускания образца, не содержащего в составе исходного раствора гидроксил аммония (синяя кривая), находится в области чуть выше 90%, примерно 92–93%.

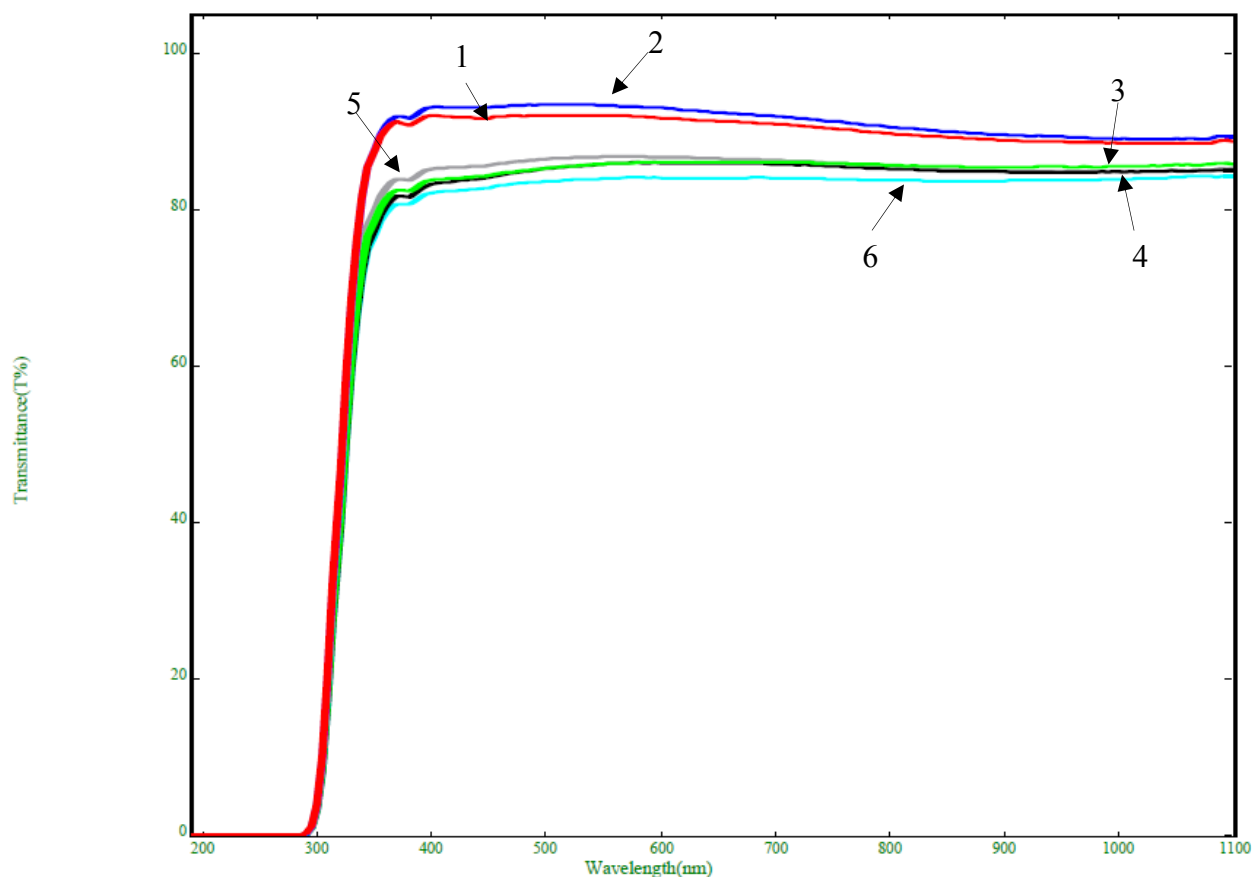


Рисунок 6 – Спектры пропускания полученных образцов:
 1) чистое стекло, отожженное при 400 °С (красная кривая);
 2) без добавления NH_4OH (синяя кривая); 3) +0,2 мл NH_4OH (зеленая кривая);
 4) +0,4 мл NH_4OH (черная кривая); 5) +0,8 мл NH_4OH (серая кривая);
 6) +1,6 мл NH_4OH (голубая кривая)

Что является из всех образцов самым оптически прозрачным. При добавлении 0,2 мл гидроксида аммония пропускание образца (зеленая кривая) значительно падает и составляет порядка 84–85%. При дальнейшем увеличении гидроксида аммония в составе исходного раствора до 0,4 мл (черная кривая) пропускание образца примерно совпадает с предыдущим образцом (зеленая кривая). При добавлении 0,8 мл гидроксида аммония (серая кривая) пропускание также составляет примерно 84–85% при длине волны 650 нм. Наименьшее пропускание наблюдается у образца, содержащего 1,6 мл гидроксида аммония в составе исходного раствора (голубая кривая). Таким образом, при увеличении добавки гидроксида аммония в составе исходного раствора пропускание у образцов уменьшается.

Заключение

По результатам работы были синтезированы с помощью золь-гель процесса тонкие пленки на основе диоксида, содержащие иерархические структуры. Наибольшие по размеру структуры были синтезированы из раствора, содержащего 0,8 мл гидроксида аммония. При проведении картирования было установлено, что наибольшее скопление олова наблюдается по контуру структур. Элементный анализ образцов показал, что во всех образцах соотношение элементов следующее: $\text{Sn} > \text{O}_2 > \text{Cl}_2$. Наибольшее содержание олова в образце, синтезированном

из исходного раствора с содержанием 0,8 мл гидроксида аммония. Содержание составляет 77,80%. Наименьшее содержание олова в образце, который не содержит в исходном растворе гидроксид аммония. Содержание олова в нем 68,92%. Рентгеноструктурный анализ показал, что во всех образцах содержится SnO_2 . Для определения влияния содержания иерархических структур на оптические свойства были сняты спектры пропускания синтезированных образцов. Анализ результатов показал, что при увеличении добавки гидроксида аммония в составе исходного раствора пропускание у образцов уменьшается.

Информация о финансировании

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант № AP19574404.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Barrino F. Hybrid organic-inorganic materials prepared by sol-gel and sol-gel-coating method for biomedical use: study and synthetic review of synthesis and properties // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14(4). – ID.425. <https://doi.org/10.3390/coatings14040425>.
- 2 Aydogan S. et.al. Synergistic enhancement of simazine degradation using ZnO nanosheets and ZnO/GO nanocomposites: A sol-gel synthesis approach // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50(14). – P. 25080–25094. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.236>.
- 3 Kim H.J. et.al. High-performance sol-gel-derived CNT-ZnO nanocomposite-based photodetectors with controlled surface wrinkles // *Materials*. – 2024. – Vol. 17(21). – ID.5325. <https://doi.org/10.3390/ma17215325>.
- 4 Dawngliana K. M. S. et.al. Effect of Al on photoluminescence properties of Nd^{3+} in silicate glass prepared by in-situ sol-gel method // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2024. – Vol. 112(2). – P. 444–455. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06539-x>.
- 5 Zak A. Khorsand et.al. Green synthesis, cytotoxicity study, and biodistribution evaluation of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -ZnO nanoparticles in rat // *Materials Letters*. – 2024. – Vol. 360. – ID.136060. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136060>.
- 6 Chen R. et.al. Preparation of $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ by sol-gel method and its photocatalytic activity // *Integrated ferroelectrics*. – 2024. – Vol. 240(4–5). – P. 841–849. <https://doi.org/10.1080/10584587.2024.2325882>.
- 7 Diliegros-Godines C.J. et.al. Optical, conductive, and ferroelectric properties of the first layer of dip-coated BiFeO_3 films from methoxyethanol and acetic acid-based chemical dissolvents // *Semiconductor science and technology*. – 2024. – Vol. 39(4). – ID.045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ad28f3>.
- 8 Sari M.A. et.al. Production and development of ZnAlGeO semiconducting materials for thermoelectric generators in potential aerospace applications // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2024. – Vol. 112(2). – P. 403–418. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06526-2>.
- 9 Wen S.Y. et.al. Characterization and Photocatalytic Activity of $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ prepared by sol-gel method // *Integrated ferroelectrics*. – 2024. – Vol. 240(6–7). – P.869-877. <https://doi.org/10.1080/10584587.2024.2327924>.
- 10 Sarmalek M.S. et.al. Comparative study of the structural, optical, and electrochemical properties of $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ synthesized by microwave hydrothermal and sol-gel techniques // *Journal of solid state electrochemistry*. – 2024. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06075-2>.
- 11 Bondar E.A. et.al. The synthesis of materials with a hierarchical structure based on tin dioxide // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – ID.1813. <https://doi.org/10.3390/nano14221813>.
- 12 Murzalinov D.O. et.al. The effect of pH solution in the sol–gel process on the structure and properties of thin SnO_2 films // *Processes*. – 2022. – Vol. 10. – ID.1116. <https://doi.org/10.3390/pr10061116>.
- 13 Кононова (Грачева) И.Е., Мошников В.А. Наноматериалы с иерархической структурой. Современные тенденции развития // Труды IX всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». – 2017. – Т.1.
- 14 Pham H.L.L. et.al. Morphological evolution of 3D ZnO hierarchical nanostructures by diethylene glycol-assisted sol-gel synthesis for highly effective photocatalytic performance // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2022. – Vol. 104(2). – P. 342–352. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05886-x>.

- 15 Du Q.P. et.al. Hierarchical PBO Nanofiber/PPS melt-blown mats with a controllable porous microstructure for thermal protection under harsh conditions // *ACS applied polymer materials*. – 2023. – Vol. 5(5). – P. 3499–3506. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00162>.
- 16 Chen B.W. et.al. Acetated starch inclusion to tailor the hierarchical structure and sol-gel features of middle gluten wheat starch-based binary matrices // *Food hydrocolloids*. – 2025. – Vol. 160(1). – ID.110764. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110764>.
- 17 Dong W. et.al. Low-temperature silane coupling agent modified biomimetic micro/nanoscale roughness hierarchical structure superhydrophobic polyethylene terephthalate filter media // *Polymers for advanced technologies*. – 2022. – Vol. 33(5). – P. 1655–1664. <https://doi.org/10.1002/pat.5628>.
- 18 Alshoaibi A. et.al. Hierarchically grown nanostructure for suppressing leaching in fiber optic chemical sensing // *Materials chemistry and physics*. – 2022. – Vol. 286. – ID.126194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126194>.
- 19 Шонғалова А.Қ. и др. Изучение иерархических структур в наноразмерных пленках на основе диоксида олова // *Қазақстан-Британ техникалық университетінің хабаршысы*. – 2024. – №4 (71). – С. 219–233. <https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-4-219-233>.
- 20 Suvarna T. et.al. Investigation on Sb-doped SnO₂ as an efficient sensor for the detection of formaldehyde // *Materials today communications*. – 2023. – Vol. 37. – ID. 107438. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107438>.
- 21 Klychkov N.A. et.al. Dynamics of response of a sensor based on a nanostructured tin dioxide layer exposed to the isopropanol vapors // *Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials*. – 2021. – Iss. 13. – P. 708–716.
- 22 Kononova I. et.al. SnO₂-based porous nanomaterials: sol-gel formation and gas-sensing application // *Gels*. – 2023. – Vol. 9(4). – ID.283. <https://doi.org/10.3390/gels9040283>.
- 23 Oleksenko L.P. et.al. Nanosized tin dioxide based semiconductor materials for creation of gas sensors // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 2024. – Vol. 768(7). – P. 1–8. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348172>.
- 24 Sreenath S. et.al. Proton conducting organic-inorganic composite membranes for all-vanadium redox flow battery // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13(6). – ID.574. <https://doi.org/10.3390/membranes13060574>.
- 25 Soleimani F. et.al. Investigating the structural, optical, and photocatalytic activity of TiO₂/SnO₂ nanocomposites synthesized by the facile sol-gel technique for dye degradation // *Physica scripta*. – 2022. – Vol. 97(12). – ID.125822. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aca057>.

REFERENCES

- 1 Barrino F. (2024) *Coatings*, vol. 14(4), 425. <https://doi.org/10.3390/coatings14040425>.
- 2 Aydogan S. et.al. (2024) *Ceramics International*, vol. 50(14), pp. 25080–25094. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.236>.
- 3 Kim H.J. et.al. (2024) *Materials*, vol. 17(21), 5325. <https://doi.org/10.3390/ma17215325>.
- 4 Dawngliana K.M. S. et.al. (2024) *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 112(2), pp. 444–455. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06539-x>.
- 5 Zak A. Khorsand et.al. (2024) *Materials Letters*, vol. 360, 136060. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136060>.
- 6 Chen R. et.al. (2024) *Integrated ferroelectrics*, vol. 240(4–5), pp. 841–849. <https://doi.org/10.1080/10584587.2024.2325882>.
- 7 Diliégros-Godines C.J. et.al. (2024) *Semiconductor science and technology*, vol. 39(4), 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ad28f3>.
- 8 Sari M.A. et.al. (2024) *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 112(2), pp. 403–418. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06526-2>.
- 9 Wen S.Y. et.al. (2024) *Integrated ferroelectrics*, vol. 240(6–7), pp. 869–877. <https://doi.org/10.1080/10584587.2024.2327924>.
- 10 Sarmalek M.S. et.al. (2024) *Journal of solid state electrochemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06075-2>.
- 11 Bondar E.A. et.al. (2024) *Nanomaterials*, vol. 14, 1813. <https://doi.org/10.3390/nano14221813>.
- 12 Murzalinov D.O. et.al. (2022) *Processes*, vol. 10, 1116. <https://doi.org/10.3390/pr10061116>.

- 13 Kononova (Gracheva) I.E., Moshnikov V.A. (2017) Proceedings of the IX All-Russian school-seminar of students, postgraduates and young scientists in the direction of “Diagnostics of nanomaterials and nanostructures”, vol.1 [in Russian].
- 14 Pham H.L.L. et.al. (2022) Journal of sol-gel science and technology, Vol. 104(2), pp. 342–352. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05886-x>.
- 15 Du Q.P. et.al. (2023) ACS applied polymer materials, vol. 5(5), pp. 3499–3506. <https://doi.org/10.1021/acscpm.3c00162>.
- 16 Chen B.W. et.al. (2025) Food hydrocolloids, vol. 160(1), 110764. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110764>.
- 17 Dong W. et.al. (2022) Polymers for advanced technologies, vol.33(5), pp.1655-1664. <https://doi.org/10.1002/pat.5628>.
- 18 Alshoaibi A. et.al. (2022) Materials chemistry and physics, vol. 286, 126194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126194>.
- 19 Shongalova A.K. et.al. (2024) Herald of the Kazakh-British technical university, no. 4(71), pp. 219–233. <https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-4-219-233>.
- 20 Suvarna T. et.al. (2023) Materials today communications, vol. 37, 107438. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107438>.
- 21 Klychkov N.A. et.al. (2021) Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials, Iss.13, pp. 708–716.
- 22 Kononova I. et.al. (2023) Gels, vol. 9(4), 283. <https://doi.org/10.3390/gels9040283>.
- 23 Oleksenko L.P. et.al. (2024) Molecular crystals and liquid crystals, vol. 768(7), pp. 1–8. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348172>.
- 24 Sreenath S. et.al. (2023) Membranes, vol. 13(6), ID.574. <https://doi.org/10.3390/membranes13060574>.
- 25 Soleimani F. et.al. (2022) Physica scripta, vol. 97(12), ID.125822. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aca057>.

^{1*}Бондарь Е.А.,

PhD, ФТИ аға ғылыми қызметкері, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,

*e-mail: bondar@sci.kz

¹Лебедев И.А.,

физ.-мат.ф.д., ORCID ID: 0000-0002-7562-9925,

e-mail: lebedev692007@yandex.ru

¹Дмитриева Е.А.,

физ.-мат.ф.к., ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,

e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

¹Федосимова А.И.,

PhD, қауымдастырылған профессор, Э.Г. Боос атындағы Жоғары энергия физикасы

зертханасының меңгерушісі, ORCID ID: 0000-0001-9607-6074,

e-mail: anastasia@list.ru

²Кучкаров К.М.,

физ.-мат.ф.д., Фотоэлектроника зертханасының бас ғылыми қызметкері,

ORCID ID: 0000-0002-2238-7205,

e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

²Кулагина Н.А.,

Кіші ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0003-3044-8159,

e-mail: nataly.kulagina@gmail.com

¹Ибраимова С.А.,

ORCID ID: 0000-0002-6652-9252,

e-mail: sayara_ibraimova@mail.ru

¹Шонғалова А.Қ.,

PhD, ФТИ аға ғылыми қызметкері, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Кемелбекова А.Е.,

PhD, ФТИ аға ғылыми қызметкері, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,

e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

¹ Физика-техникалық институт, Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан² Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Физика-техника институты,
Ташкент 07, Өзбекстан**БҰРЫҚТЫ ПИРОЛИЗ АРҚЫЛЫ АЛЫНАТЫН ҚАЛАЙЫ ДИОКСИДІНІҢ
ЖҰҚА ПЛЕНКАЛАРЫНДАҒЫ ТҮРЛІ ПІШІНДЕГІ ИЕРАРХИЯЛЫҚ
ҚҰРЫЛЫМДАРДЫҢ ТҮЗІЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ****Аңдатпа**

Бұл жұмыста иерархиялық құрылымдары бар қалайы диоксиді негізіндегі жұқа қабықшалар синтезделді. Бұл құрылымдарды «өсіру» процесі бастапқы пленка түзетін ерітінділердің құрамына аммоний гидроксидін енгізу арқылы жүзеге асырылды. Иерархиялық құрылымдардың пішіні мен көлемі енгізілген аммоний гидроксидінің мөлшерімен реттелді. Алынған үлгілердің оптикалық қасиеттері олардың мөлдір өткізгіш жабын ретінде қолданылу мүмкіндігін зерттеу мақсатында талданды. Қабыршақтар спрей-пиролиз әдісі арқылы дайындалды. Картаға түсіру кезінде қалайының ең көп жиналуы құрылымдардың контурында байқалды. Ал оттегі мен хлор үлгілердің бетіне салыстырмалы түрде біркелкі таралғаны анықталды. Үлгілердің элементтік талдауы барлық үлгілерде элементтердің мынадай қатынаста болатынын көрсетті: $\text{Sn} > \text{O}_2 > \text{Cl}_2$. Ең жоғары қалайы мөлшері 0,8 мл аммоний гидроксиді бар бастапқы ерітіндіден синтезделген үлгіде анықталды. Иерархиялық құрылымдардың мөлшерінің оптикалық қасиеттерге әсерін анықтау үшін синтезделген үлгілердің трансмиссиялық спектрлері жазылды. Нәтижелерді талдау көрсеткендей, бастапқы ерітіндіге аммоний гидроксидін қосу үлгілердің өткізгіштігін төмендеткенімен, бұл өзгеріс айтарлықтай сындарлы емес. Үлгілер әлі де оптикалық мөлдір болып қала берді.

Тірек сөздер: SnO_2 , золь-гель процесі, наноөлшемді пленкалар, иерархиялық құрылымдар, үлгіні кескіндеу, рентгендік дифракциялық талдау.

^{1*}Bondar E.A.,

PhD, Senior Researcher at IPT, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,

e-mail: bondar@sci.kz

¹Lebedev I.A.,

Dr. Phys.-Math. Sc., ORCID ID: 0000-0002-7562-9925,

e-mail: lebedev692007@yandex.ru

¹Dmitriyeva E.A.,

Cand. Phys.-Math.Sc., ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,

e-mail: dmitriyeva2017@mail.ru

¹Fedosimova A.I.,

PhD, Associate Professor, Head of the High Energy Physics Laboratory named after E.G. Boos,

ORCID ID: 0000-0001-9607-6074,

e-mail: ananastasia@list.ru

²Kuchkarov K.M.,

Dr. Phys.-Math. Sc., Chief Researcher at the Laboratory of Photoelectronics,

ORCID ID: 0000-0002-2238-7205,

e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

²Kulagina N.A.,

Junior Researcher, ORCID ID: 0000-0003-3044-8159,

e-mail: nataly.kulagina@gmail.com

¹Ibraimova S.A.,

ORCID ID: 0000-0002-6652-9252,

e-mail: sayara_ibraimova@mail.ru

¹Shongalova A.K.,

PhD, Senior Researcher at IPT, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Kemelbekova A.E.,

PhD, Senior Researcher at IPT, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,

e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

¹Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Physical-Technical Institute of the Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

STUDY OF THE FORMATION PROCESS OF HIERARCHICAL STRUCTURES OF VARIOUS FORMS IN THIN FILMS OF TIN DIOXIDE OBTAINED BY SPRAY PYROLYSIS

Abstract

In this paper, thin films based on tin dioxide containing hierarchical structures were synthesized. The process of “growing” these structures was carried out by introducing ammonium hydroxide into the composition of the initial film-forming solutions. The shape and volume of the hierarchical structures were regulated by the amount of introduced ammonium hydroxide. The optical properties of the obtained samples were also studied for further use as transparent conductive coatings. The films were applied using spray pyrolysis. During mapping, it was found that the greatest accumulation of tin was observed along the contour of the structures. Whereas oxygen and chlorine were distributed relatively uniformly over the surface of the samples. Elemental analysis of the samples showed that in all samples the ratio of elements was as follows: $\text{Sn} > \text{O}_2 > \text{Cl}_2$. The highest tin content was in the sample synthesized from the initial solution containing 0.8 ml of ammonium hydroxide. To determine the effect of the content of hierarchical structures on the optical properties, transmission spectra of the synthesized samples were recorded. The analysis of the results showed that with an increase in the addition of ammonium hydroxide in the composition of the initial solution, the transmittance of the samples decreases, but not critically. They still remain optically transparent.

Key words: SnO_2 , sol-gel process, nanoscale films, hierarchical structures, sample mapping, X-ray diffraction analysis.

Дата поступления статьи в редакцию: 29.01.2025