

Г.С. Омарова, Д.А. Афанасьев, Н.Х. Ибраев

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан  
(E-mail: guldenserikovna@mail.ru)*

## Синтез пористых пленок SnO<sub>2</sub> методом электрохимического анодирования

В статье приведены результаты исследования микроструктурных и оптических свойств пленок оксида олова, полученных электрохимическим оксидированием. Был проведен синтез анодированного диоксида олова в водных растворах гидроксида натрия и щавелевой кислоты. Синтез осуществлялся одностадийным и двухстадийным методами. Изучены временные характеристики процесса анодирования в разных электролитах. Наблюдается различный характер временной зависимости величины тока анодирования от химического состава электролита. Получены электронно-микроскопические снимки пленок пористого диоксида олова. Были определены размеры пор пленок SnO<sub>2</sub>. Микроанализ количественного элементного состава пленок показал формирование диоксида олова в процессе электрохимического анодирования. Изучены также спектры люминесценции и спектры рамановского рассеяния пленок SnO<sub>2</sub>, полученные в различных электролитах при одностадийном и двухстадийном методах синтеза. Изменение химического состава используемого электролита или метода синтеза пленок диоксида олова не приводит к появлению дополнительных полос люминесценции в спектрах люминесценции. Происходит только перераспределение в интенсивностях имеющихся полос свечения. Спектры рамановского рассеяния пленок, полученные в NaOH, соответствуют литературным данным. В случае анодирования в электролите на основе H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> спектры рамановского рассеяния отличаются от спектров, наблюдаемых для анодированной в NaOH пленки SnO<sub>2</sub> и для наноструктур диоксида олова, полученных в других работах. При этом спектры рамановского рассеяния пленок одинаковые при одно- и двухстадийном методах синтеза.

*Ключевые слова:* электрохимическое анодирование, диоксид олова, электролит, энергодисперсионный анализ, микроструктура, люминесценция, рамановское рассеяние.

Прозрачные проводящие пленки оксидов металлов являются активными компонентами многих современных электронных устройств [1-3]. В научной литературе имеется несколько достаточно полных обзоров, посвященных свойствам диоксида олова [2] и других пленок широкозонных полупроводников на основе оксидов металлов [1]. Диоксид олова используют в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, а также в качестве катализатора реакций замещения и гидролиза. Тонкие пленки SnO<sub>2</sub> используют в качестве прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах, широко применяют в качестве газовых сенсоров. В течение последних нескольких лет были хорошо исследованы датчики газа на основе полупроводниковых одномерных оксидных наноструктур, нанопроволок, нанолент, нанотрубок и т.д. [2-4]. Для ряда металлов при определенных условиях анодирования возможно получение пористых оксидных пленок с заданными размерами нанопор, толщины пленки и пористости. К таким металлам относятся: алюминий, ниобий, тантал, титан, цирконий [5]. Для каждого из этих металлов существуют свои условия проведения процесса анодирования. Свойства пористых пленок сильно зависят от свойств металла. Уникальная пористая структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать при выборе электролита, условий (напряжение, ток, время) анодирования. Варьирование времени анодирования приводит к изменению глубины пор. Это является важным преимуществом данного метода перед другими методами получения пористой структуры SnO<sub>2</sub> [6, 7]. Пленки пористого оксида олова можно использовать в качестве электрода фотовольтаической ячейки Гретцеля или органических светоизлучающих элементов.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния условий электрохимического анодирования на микроструктурные и оптические свойства пленок диоксида олова.

В качестве исходного материала для синтеза пористого оксида олова были использованы пластины олова толщиной 0,5 мм и геометрическими размерами 2,5×2,5 см.

Для подготовки к проведению процесса анодирования проводилась химическая полировка поверхности оловянных пластин. Перед проведением синтеза поверхность полированных пластин обезжиривали этиловым спиртом, после проводили очистку в ультразвуковой ванне. Синтез пористого SnO<sub>2</sub> проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостат-гальваностата Р-30JM (Elins), в режиме постоянного напряжения. Вспомогательным электродом слу-

жила платиновая пластина, а рабочим электродом — полированная пластина олова. В качестве электролита использованы водные растворы NaOH и щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Синтез пористого оксида SnO<sub>2</sub> осуществлялся одностадийным или многостадийным методами. При одностадийном методе производилось анодирование в электролите в течение 50 минут U=12 В. При двухстадийном методе первоначально производилось анодирование в течение 50 минут, U=12 В. Затем анодированная пленка SnO<sub>2</sub> удалялась в ультразвуковой ванне, и процесс анодирования повторялся. Время анодирования также составляло 50 минут при U=12 В.

Электролит был получен на основе воды двойной фильтрации и деионизации на водоочистителе AquaMax 360 Basic. Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см. Анодирование пленок пористого оксида олова проводилось при температуре 25 °С.

В процессе анодирования напряжение поддерживалось постоянным (потенциостатический режим анодирования). После анодирования пленки промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре t = 60 °С.

Важным этапом контроля процесса анодирования является измерение плотности тока в процессе анодирования. Величина тока позволяет оценивать скорость протекания реакции и толщину оксидного слоя. Характер изменения тока позволяет оценить временные характеристики различных стадий синтеза оксидной пленки. На рисунке 1 приведены токовые характеристики процесса анодирования. Процесс анодирования для различных составов электролита (NaOH и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) значительно отличается. Для водного раствора NaOH токовая характеристика (рис. 1, кривая 1) содержит стадию падения величины тока (от 0 до 500 с) и стадию постепенного роста величины тока (от 500 до 1200 с). Р-30JM (Elins) и приведена в руководстве по эксплуатации прибора. Уменьшение интенсивности тока на начальном этапе анодирования связано с ростом толщины оксидной пленки SnO<sub>2</sub>. При следующей стадии анодирования, связанной с медленным ростом величины тока, происходит образование пористой структуры пленки SnO<sub>2</sub> и дальнейшее увеличение толщины оксидной пленки. Последний этап связан с замедлением роста толщины пористой пленки SnO<sub>2</sub>. В процессах, при которых наблюдается незначительное изменение плотности тока, происходит одновременный рост толщины оксидного слоя и растворение оксидного слоя в электролите. В случае использования раствора щавелевой кислоты начальный временной этап анодирования не содержит участка, на котором происходит падение величины тока, протекающего в ячейке. Это говорит о том, что к началу электрохимического анодирования пленка Sn содержит слой SnO<sub>2</sub> с большим значением толщины образовавшегося оксида в результате контакта пластинки с раствором H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вторая стадия процесса, содержащая рост плотности тока в ячейке в растворе H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, продолжается все время в процессе анодирования. При этом наблюдаются большие значения плотности тока по сравнению с процессом анодирования в растворе с NaOH. В целом токовые характеристики процессов анодирования соответствуют аналогичным данным, приведенным в работе [8].

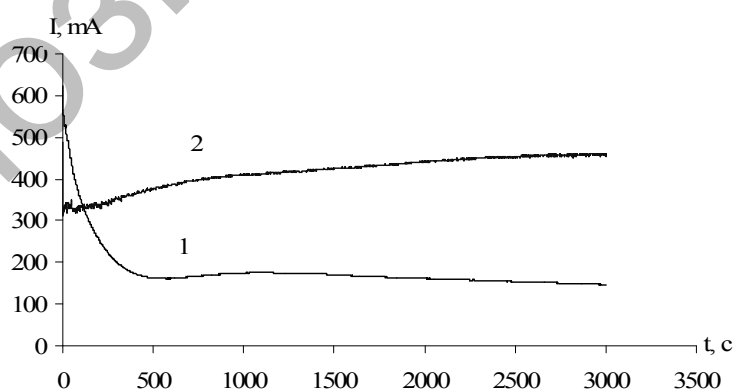


Рисунок 1. Токовые характеристики процесса анодирования олова в растворе NaOH (0,3 М) (кривая 1) и в растворе H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,3 М) (кривая 2)

Для микроструктурных исследований пленок, анодированных при различных условиях, использовался сканирующий электронный микроскоп с катодом Шоттки (СЭМ) Mira3 (Tescan). Микроанализ количественного элементного состава пленок производился энергодисперсионным методом с помощью рентгеновского спектрометра с детектором, встроенным в СЭМ. Изучение элементного со-

става пленки, полученной в водном растворе NaOH и  $H_2C_2O_4$ , показало присутствие атомов олова и кислорода, что свидетельствует об образовании на поверхности пленки оксида олова (рис. 2 а, б). Также в энергодисперсионном спектре присутствуют пики, соответствующие эмиссии атомов натрия и углерода.

Для определения количественного состава анодированных пленок был использован элементный состав, приведенный на рисунке 2 в весовых (массовых) %. Для определения относительного числа атомов каждого элемента в соединении весовые % элементов переводились в атомные %. Оценка количественного состава пленки показала, что с высокой степенью соответствия происходит образование пленки  $SnO_2$ , а не пленки SnO.

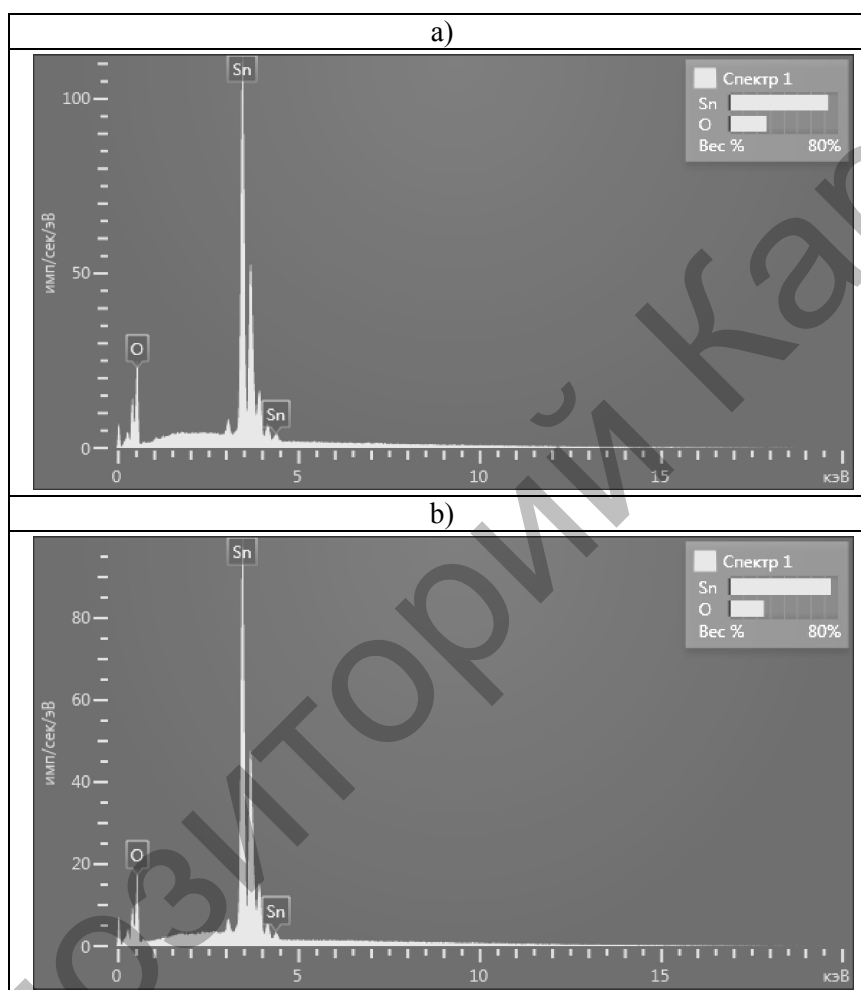


Рисунок 2. Энергодисперсионный анализ пленок оксида олова: а) NaOH; б)  $H_2C_2O_4$

Были проведены исследования микроструктуры пленок  $SnO_2$ , полученных в электролитах на основе NaOH и  $H_2C_2O_4$ . Морфология поверхности пленок приведена на рисунке 3. Оценка размера пор показала, что поры в пленке  $SnO_2$ , полученной в NaOH (42 нм), имеют меньший размер, чем поры в пленке  $SnO_2-H_2C_2O_4$  (54 нм). Это несколько отличается от размеров пор, полученных в работе [8].

Для полученных пленок  $SnO_2$  были измерены спектры люминесценции и спектры рамановского рассеяния света. Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Спектры рамановского рассеяния света измерялись на сканирующем рамановском конфокальном микроскопе Confotec MR520.

Спектры люминесценции полученных пористых пленок  $SnO_2$  приведены на рисунке 4. Фотовозбуждение пленок осуществлялось на длине волны 350 нм. Для пленки  $SnO_2$ , полученной в  $H_2C_2O_4$ , в спектре люминесценции наблюдаются два выраженных пика с максимумами на 420 и 430 нм. В спектре люминесценции пленки  $SnO_2-NaOH$  наблюдается пик на 440 нм. Пик на 420 нм менее выражен и проявляется в виде плеча в спектре люминесценции. Таким образом, вне зависимости от хи-

мического состава используемого электролита, спектры люминесценции анодированных пленок близки по своим характеристикам. Сравнение спектров люминесценции с литературными данными показывает, что полосы люминесценции с максимумами на 420 нм и 440 нм могут быть связаны со структурными дефектами в пленке SnO<sub>2</sub> [9, 10].

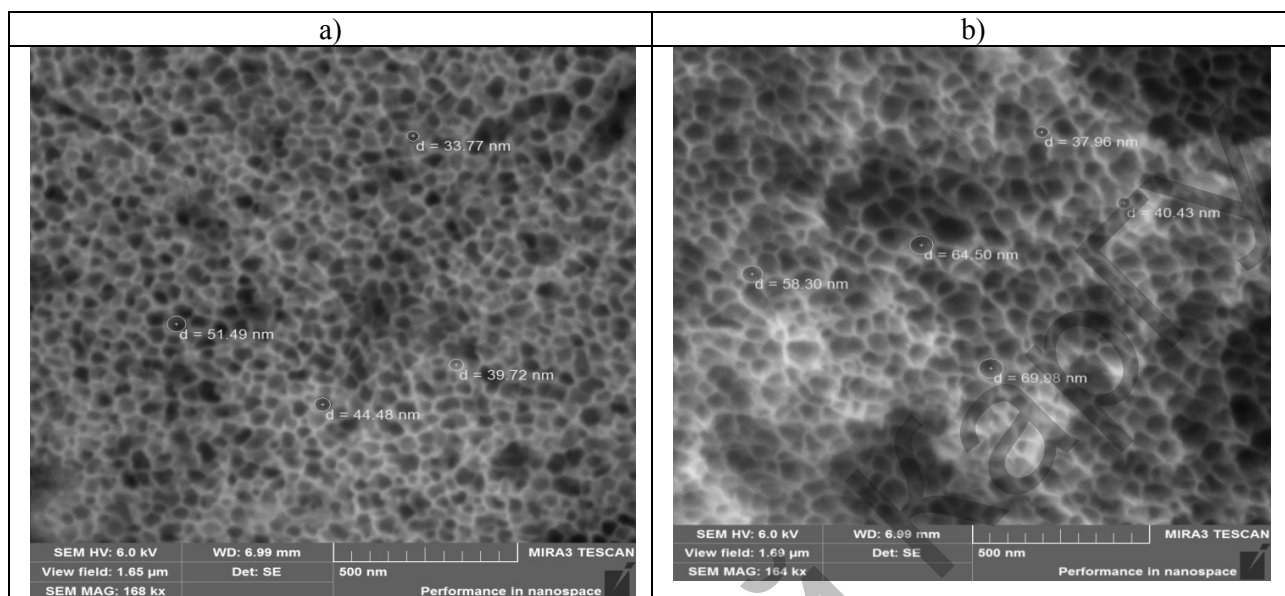


Рисунок 3. Микроструктура поверхности пленок SnO<sub>2</sub>: а) NaOH; б) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

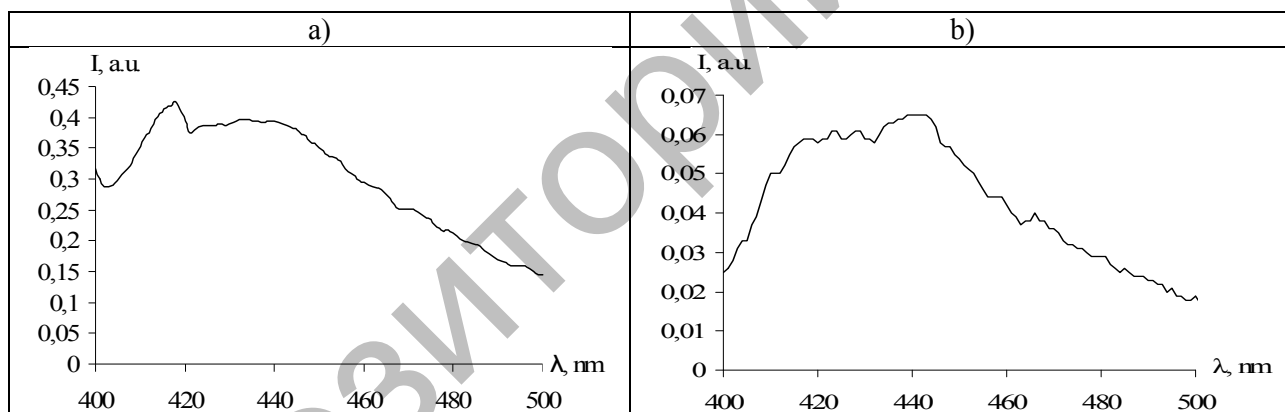
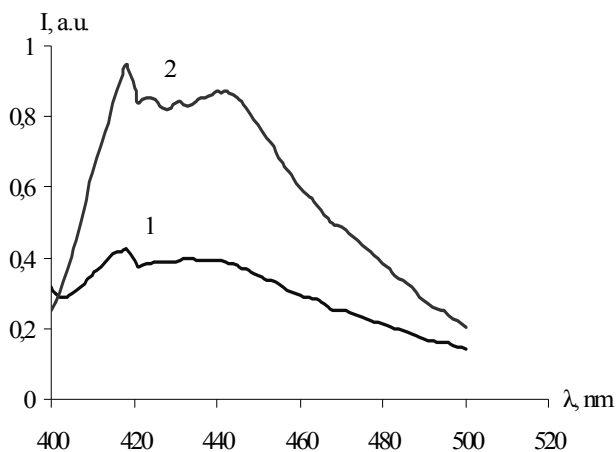


Рисунок 4. Спектры люминесценции пленок SnO<sub>2</sub>: а) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; б) NaOH

Также измерены спектры люминесценции пленок, полученных одностадийным и двухстадийным методами. Данные спектры приведены на рисунке 5. При двухстадийном методе синтеза интенсивность люминесценции в два раза выше интенсивности для пленки, полученной одностадийным методом. Таким образом, возможно, количество структурных дефектов увеличивается при двухстадийном методе синтеза. Данный результат требует продолжения исследований и может позволить установить природу центров дефектной люминесценции анодированных пленок SnO<sub>2</sub>.



1 – одностадийный метод синтеза; 2 – двухстадийный метод синтеза

Рисунок 5. Спектр люминесценции оксида олова в растворе  $H_2C_2O_4$

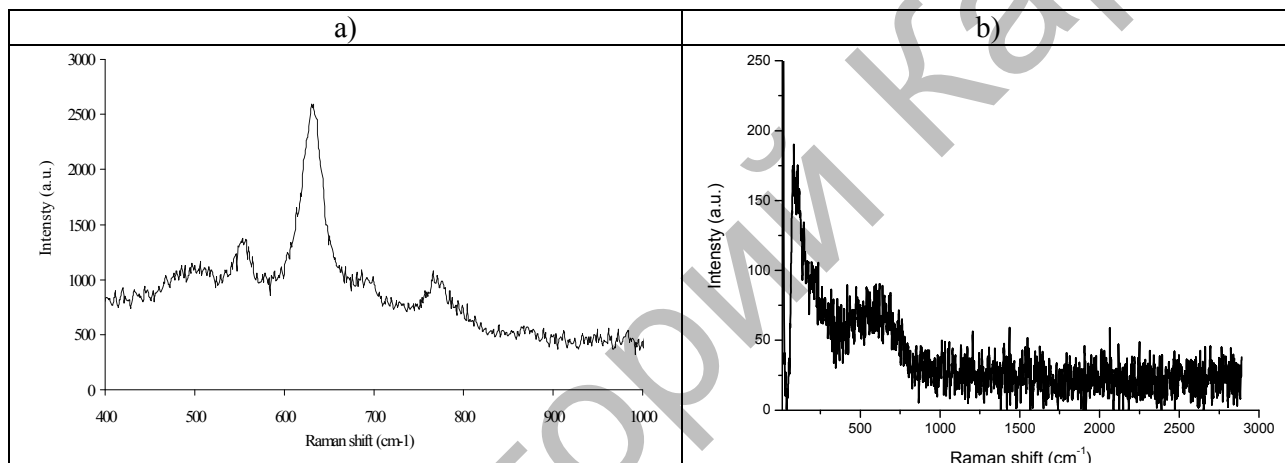


Рисунок 6. Спектры комбинационного рассеяния света пленок  $SnO_2$ , полученных методом одностадийного синтеза: а)  $NaOH$ ; б)  $H_2C_2O_4$

Спектры комбинационного рассеяния света пленок  $SnO_2$ , полученных в разных электролитах, приведены на рисунке 6. Данные спектры значительно отличаются друг от друга. Для пленки  $SnO_2$ , полученной в  $NaOH$ , спектры рассеяния соответствуют литературным данным [11, 12]. В спектрах рассеяния присутствуют пики, показывающие формирование рутильной формы кристаллической решетки  $SnO_2$  ( $630\text{ cm}^{-1}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$ ). Пики на  $500\text{ cm}^{-1}$  и  $700\text{ cm}^{-1}$  наблюдаются для объемных кристаллов  $SnO_2$ . Пик на  $550\text{ cm}^{-1}$  говорит о наличии неупорядоченности в анодированной пленке  $SnO_2$ . Спектр рамановского рассеяния для пленки  $SnO_2$ , полученной в  $H_2C_2O_4$ , содержит широкую полосу с максимумом на  $520\text{ nm}$ . Для двухстадийной пленки  $SnO_2$  ( $H_2C_2O_4$ ) также наблюдается только широкая полоса с максимумом на  $520\text{ nm}$  (рис. 7).

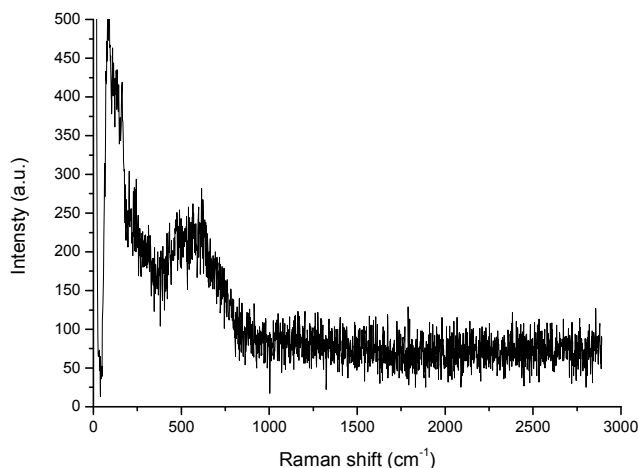


Рисунок 7. Спектр комбинационного рассеяния света пленки SnO<sub>2</sub>, полученной двухстадийным методом в H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Спектры комбинационного рассеяния света для пленок SnO<sub>2</sub>, полученных одностадийным и двухстадийным методами в H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, имеют одинаковые характеристики. Однако они отличаются от спектров, наблюдаемых для анодированной в NaOH пленки SnO<sub>2</sub> и для наноструктур диоксида олова, полученных в других работах [11, 12]. Этот факт требует проведения отдельных подробных исследований образцов SnO<sub>2</sub>, анодированных в H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Таким образом, исследования полученных образцов показали, что анодированные пленки имеют стехиометрический состав, близкий к SnO<sub>2</sub>. Пленки имеют пористую структуру с размером пор, зависящим от химического состава используемого электролита. Изучены спектры люминесценции и спектры рамановского рассеяния полученных пленок. Используемый электролит незначительно влияет на спектр люминесценции пленок, но значительно влияет на спектр рамановского рассеяния.

#### Список литературы

- 1 Ginley D.S. Handbook of Transparent Conductors / D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine. — New York: Springer, 2010. — 535 p.
- 2 Batzill M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold. Progress in Surface Science. — 2005. — 79. — P. 47–54.
- 3 Smyntyna V. Semiconductor Materials for Gas Sensors. Nova Publishers / V. Smyntyna. — New York, 2013. — 195 p.
- 4 Smyntyna V. Electron and Molecular Phenomena on the Surface of Semiconductors / V. Smyntyna. — Nova Publishers. New York, 2013. — 208. — P. 110.
- 5 Su Z. Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides / Z. Su, W. Zhou // Adv. Mat. — 2008. — Vol. 20. — P. 3663–3667.
- 6 Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А.И. Гусев. — М.: Наука, 1991. — С. 286.
- 7 Зайнулин Ю.Г. Влияние высоких давлений и температур на дефектные фазы внедрения / Ю.Г. Зайнулин, С.И. Алямовский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. — Екатеринбург: РИСО УрО РАН, 1992. — С. 114.
- 8 Can Lu. Tunable synthesis of nanoporous tin oxide structures on metallic tin by one-step electrochemical anodization / Lu Can, Junxia Wang, Dawei Meng, Anqi Wang, Yongqian Wang, Zhengxin Zhu. & et al. // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — 685. — P. 670–679.
- 9 Yunqing Zhu. Study on the annealing dependent photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> cluster system structures / Yunqing Zhu, Yiqing Chen & Xinhua Zhang // European Journal of Chemistry. — 2011. — 2(1). — P. 8–13.
- 10 Jin Jeong. Photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> thin films grown by thermal CVD / Jin Jeong, Seong-Pyung Choi, Cha Ik Chang, Dong Chan Shin, Jin Sung Park, B-T Lee, Yeong-Jun Park, Ho-Jun Song. & et al. // Solid State Communications. — 2003. — 127. — P. 595–597.
- 11 Li P.G. Facile route to straight SnO<sub>2</sub> nanowires and their optical properties / P.G. Li, M.Lei, W.H. Tang, X.Guo, X.Wang, et al. // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — 477. — P. 515–518.
- 12 Wang J.X. Growth of SnO<sub>2</sub> nanowires with uniform branched structures / J.X. Wang, D.F. Liu, X.Q. Yan, H.J. Yuan, L.J. Ci, Z.P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, S.S. Xie. & et al. // Solid State Communications. — 2009. — 130. — P. 89–94.

**Электрхимиялық анодтау әдісімен SnO<sub>2</sub> кеуекті қабыршақтарын синтездеу**

Мақалада электрхимиялық тотығумен алынған қалайы диоксиді қабыршақтарының микроқұрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Натрий гидроксиді және оксал қышқылының су ерітіндісінде анодталған қалайы диоксиді синтезделді. Синтез бір- және көпсатылы әдістермен жүзеге асырылды. Әртүрлі электролиттерде анодтық үдерістің уақыттық сипаттамалары зерттелді. Электролиттің химиялық құрамы бойынша анодтық ток өлшемінің уақытқа тәуелділік өзгешелігі байқалады. Кеуекті қалайы диоксиді қабыршақтарының электрондық микроскопиялық кескіндері алынды. SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының кеуекті өлшемі анықталды. Қабыршақтардың сандық элементтік құрамының микроталдауы электрхимиялық анодтау үдерісінде қалайы диоксидінің пайда болуын көрсетті. Сондай-ақ синтездің бір- және екісатылы әдістері кезінде әртүрлі электролиттерде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының люминесценциясы және раман шашырау спектрлері зерттелді. Қолданылатын электролиттің химиялық құрамының өзгеруі немесе қалайы диоксиді қабыршақтарды синтездеу әдісі люминесценция спектрлерінде қосымша люминесценция жолақтарының пайда болуына әкелмейді. Қолжетімді жарқырау жолақтарының қарқындылығында тек қайта бөлу болады. NaOH-да алынған рамандық шашырау спектрі әдеби деректерге сәйкес түрде. Басқа зерттеулерден алынған қалайы диоксидті наноқұрылымдар үшін және SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> негізіндегі электролитте анодталған жағдайдағы рамандық шашырау спектрі NaOH-та анодирленген қабыршақта байқалатын спектрлерден ерекшеленеді. Бір- және екісатылы синтез әдістерінде қабыршақтардың рамандық шашырау спектрлері бірдей.

*Кілт сөздер:* электрхимиялық анодтау, қалайы диоксиді, электролит, микроқұрылым, люминесценция, рамандық шашырау.

G.S. Omarova, D.A. Afanasyev, N.Kh. Ibrayev

**Synthesis of porous SnO<sub>2</sub> films by electrochemical anodizing**

The results of the investigation of the microstructural and the optical properties of tin oxide films obtained by electrochemical oxidation are presented in the article. Synthesis was conducted anodized dioxide tin in aqueous solution of sodium hydroxide and oxalic acid. Synthesis of porous tin dioxide was carried out by single-step or multistage methods. The time characteristics of the anodizing process in various electrolytes have been studied. There is a different nature of the time dependence of magnitude of the current anodizing from the chemical composition of the electrolyte. Obtained electron microscopic pictures membranes porous dioxide. The pore sizes of the tin dioxide films were determined. Microanalysis of the quantitative elemental composition of the films showed the formation of SnO<sub>2</sub> oxide in the process of electrochemical anodization. The luminescence and Raman scattering spectra of SnO<sub>2</sub> films obtained in various electrolytes during the one-stage and two-step methods of synthesis have also been studied. The change in the chemical composition of the electrolyte used or the method of synthesis of tin dioxide films does not lead to the appearance of additional luminescence bands in the luminescence spectra. There is only redistribution in the intensities of the existing luminescence bands. Spectra of Raman scattering of films obtained in NaOH correspond to the literature data. In the case of anodizing in an electrolyte based on H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the Raman scattering spectra differ from the spectra observed for the SnO<sub>2</sub> film anodized in NaOH and for tin dioxide nanostructures obtained in other studies. At the same time spectra of Raman scattering films the same with the one-stage and two-stage methods of synthesis.

*Keywords:* electrochemical anodizing, tin dioxide, electrolyte, microstructure, luminescence, Raman scattering.

**References**

- 1 Ginley, D.S., Hosono, H., & Paine, D.C. (2010). *Handbook of Transparent Conductors*. New York: Springer.
- 2 Batzill, M., & Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79, 47–54.
- 3 Smyntyna, V. (2013a). *Semiconductor Materials for Gas Sensors*. Nova Publishers. New York.
- 4 Smyntyna, V. (2013b). *Electron and Molecular Phenomena on the Surface of Semiconductors*. Nova Publishers. New York.
- 5 Su, Z., & Zhou, W. (2008). Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides. *Adv.Mat*, Vol. 20, 3663–3667.
- 6 Gusev, A.I. (1991). *Fizicheskaya khimiya nestekhiometricheskikh tuhoplavkikh soedinenii [Physical chemistry of nonstoichiometric refractory compounds]*. Moscow: Nauka [in Russian].

- 7 Zainulin, Yu.G., Aliamovskii, S.I., Gusev, A.I., Shveikin, G.P., & et al. (1992). *Vlianie vysokikh davlenii i temperatur na defektnye fazy vnedreniia [Influence of high pressures and temperatures on defective phases of introduction]*. Ekaterinburg: RISO UrO RAN [in Russian].
- 8 Can Lu, Junxia Wang, Dawei Meng, Anqi Wang, Yongqian Wang, Zhengxin Zhu., & et al. (2016). Tunable synthesis of nanoporous tin oxide structures on metallic tin by one-step electrochemical anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 670–679.
- 9 Yunqing Zhu, Yiqing Chen & Xinhua Zhang. (2011). Study on the annealing dependent photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> cluster system structures. *European Journal of hemistry*, 2(1), 8–13.
- 10 Jin Jeong, Seong-Pyung Choi, Cha Ik Chang, Dong Chan Shin, Jin Sung Park, B-T Lee, Yeong-Jun Park, Ho-Jun Song. & et al. (2003). *Photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> thin films grown by thermal CVD*. *Solid State Communications*, 127, 595–597.
- 11 Li P.G, Lei M., Tang W.H., Guo X., Wang X. & et al. (2009). *Facile route to straight SnO<sub>2</sub> nanowires and their optical properties*. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 515–518.
- 12 Wang J.X, Liu D.F., Yan X.Q., Yuan H.J., Ci L.J., Zhou Z.P., Gao Y., Song L., Liu L.F., Zhou W.Y., Wang G., Xie S.S. & et al. (2009). *Growth of SnO<sub>2</sub> nanowires with uniform branched structures*. *Solid State Communications*, 130, 89–94.