

**А.И. Федосимова^{1,2*}, Б.А. Байтимбетова², Е.А. Дмитриева²,
В. Кудряшов², И.А. Лебедев², Б.Н. Мукашев²,
Ю.А. Рябикин², А.Т. Темиралиев²**

¹Институт ядерной физики, Казахстан, г. Алматы, e-mail: anastasia@list.ru

²Физико-технический институт, Satbaev University, Казахстан, г. Алматы

ВЫДЕЛЕНИЕ СИГНАЛА ИЗ ШУМА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СПЕКТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Представлен способ повышения точности измерений спектров наноразмерных структур, исследования которых затруднены ввиду низкого отношения сигнал/шум и как следствие низкой чувствительности научной аппаратуры. Способ основан на накоплении сигнала вдоль спектра. При этом происходит уменьшение шума вследствие его хаотической природы. Метод применен для анализа тонких пленок диоксида олова SnO₂, нанесенных на стеклянную подложку. Исследуемые образцы изготовлены на основе золь-гель технологии. Анализируемые спектры получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6, предназначенном для исследования состава и структуры материалов. Стандартный анализ кристаллографических плоскостей исследуемых образцов практически невозможен из-за высокого уровня шума и негативного влияния фонового сигнала от стеклянной подложки. Анализ на основе предлагаемого подхода был выполнен в следующей последовательности действий: измерение спектра пустой подложки; накопление фонового сигнала от подложки вдоль спектра; измерение спектра от подложки с нанообъектами; вычитание накопленного фонового сигнала от подложки; накопление сигнала от нанообъектов вдоль спектра. При анализе происходит корректное вычитание фонового сигнала от подложки и увеличение отношения сигнал/шум полезного сигнала в $\sqrt{2a+1}$ раз, где a – ширина накопления.

Ключевые слова: диоксид олова, тонкие пленки, отношение сигнал/шум, накопление спектра, подавление шума.

A.I. Fedosimova^{1,2*}, B.A. Baitimbetova², E.A. Dmitrieva², V. Kudryashov²,
I.A. Lebedev², B.N. Mukashev², Yu.A. Ryabikin², A.T. Temiraliyev²

¹Institute of Nuclear Physics, Kazakhstan, Almaty, *e-mail: anastasia@list.ru

²Institute of Physics and Technology, Satbaev University, Kazakhstan, Almaty

Extraction of signal from noise in research of spectra of nanosized structures

A method is presented for increasing the accuracy of measuring the spectra of nanoscale structures, the studies of which are difficult due to the low signal-to-noise ratio and, as a consequence, the low sensitivity of scientific equipment. The method is based on the accumulation of the signal along the spectrum. In this case, noise is reduced due to its chaotic nature. The method was used to analyze thin films of tin dioxide SnO₂ deposited on a glass substrate. The studied samples are made on the basis of sol-gel technology. The analyzed spectra were obtained on a DRON-6 X-ray diffractometer designed to study the composition and structure of materials. A standard analysis of the crystallographic planes of the samples under study is practically impossible due to the high noise level and the negative influence of the background signal from the glass substrate. Analysis based on the proposed approach was performed in the following sequence of actions: measuring the spectrum of an empty substrate; accumulation of the background signal from the substrate along the spectrum; spectrum measurement from a substrate with nano-objects; subtracting the accumulated background signal from the substrate; signal accumulation from nano-objects along the spectrum. In the analysis, the background signal from the substrate is correctly subtracted and the signal-to-noise ratio of the useful signal increases by $\sqrt{2a+1}$ times, where a is the accumulation width.

Key words: Tin dioxide, thin films, signal to noise ratio, spectrum accumulation, noise suppression.

А.И. Федосимова^{1,2*}, Б.А. Байтимбетова², Е.А. Дмитриева², В. Кудряшов²,
И.А. Лебедев², Б.Н. Мұқашев², Ю.А. Рябкин², А.Т. Темірәлиев²

¹Ядролық физика институты, Қазақстан, Алматы, *e-mail: ananastasia@list.ru

²Физика-техникалық институты, Satbaev University, Қазақстан, Алматы

Наноөлшемді құрылымды спектрлерді зерттеу барысында сигналдың шуылдан бөлінуі

Ғылыми жабдықтардың төмен сезімталдығына және соның салдарынан зерттеу жұмыстары сигналдардың шуылға қатынасының төмендігіне байланысты қиын болатындықтан наноөлшемді құрылымды спектрлердің өлшеу дәлдігін арттыру әдісі ұсынылған. Бұл әдіс сигналдың спектр бойында жинақталуына негізделген. Бұл жағдайда шу өзінің хаотикалық сипатына байланысты азаяды. Бұл әдіс шыны төсеніш бетіне түзілген SnO₂ қалайы диоксидінің жұқа қабықтарын талдау үшін осы қолданылды. Зерттелініп отырған үлгілер золь-гель технологиясы негізінде жасалады. Талдап отырған спектрлер материалдардың құрамы мен құрылымын зерттеуге арналған DRON-6 рентген дифрактометрінде алынды. Зерттеліп отырған үлгілердің кристаллографиялық жазықтықтарын стандартты талдау іс жүзінде мүмкін емес, өйткені шу деңгейі жоғары және фондық сигнал шыны төсенішке теріс әсер етеді. Ұсынылған тәсілге негізделген талдау келесі әрекеттер тізбегінде жүргізілді: бос төсеніштің спектрін өлшеу; спектр бойымен төсеніштен фондық сигналдың жинақталуы; төсеніштен нано-объектілермен спектрді өлшеу; жинақталған фондық сигналды төсеніштен алу; спектр бойымен нано-объектілерден сигналдың жинақталуы. Талдау барысында фондық сигналды төсеніштен дұрыс шығарады және пайдалы сигналдың SnO₂ шу-шу қатынасын $\sqrt{2a+1}$ есе арттырады, мұндағы a – жинақтау ені.

Түйін сөздер: қалайы диоксиді, жұқа пленкалар, сигнал/шуыл қатынасы, спектрлердің жинақталуы, шуды азайту

Введение

Среди большого количества перспективных физических и химических методов получения материалов с различными функциональными свойствами наибольший интерес представляет золь-гель технология. Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса.

Золь-гель технология используется при получении пен для пожаротушения [1], создания непрерывных тугоплавких волокон [2], для получения пористых материалов, которые применяются в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов [3]. Превращение золь в гели – основа новейших нанотехнологий получения световодов, керамических ультрафильтрационных мембран, оптических и антикоррозионных покрытий, фотоматериалов, высокодисперсных абразивов и других материалов с уникальными свойствами и регулируемой структурой [4-9].

Композитные системы на основе диоксида олова являются перспективным материалом для создания, с помощью золь-гель техноло-

гии, пленочных покрытий с иерархической структурой пор для применения в качестве активных слоев в газоаналитическом оборудовании [10-14]. Высокая химическая однородность получаемых продуктов позволяет использовать покрытия SnO₂ в качестве трехмерного макропористого анода в новом поколении литий-ионных батарей [15].

Популярность классического варианта золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств [16, 17]. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счёт изменения продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов), возможность изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах [18-19]. Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров, эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов [20].

Так, при образовании зольей распределение наночастиц по размерам определяется продолжительностью образования зародышей. Как правило, размер нанокристаллов возрастает с увеличением продолжительности реакции и с повышением температуры [16].

В данной работе представлен анализ тонких пленок диоксида олова SnO_2 , нанесенных на стеклянную подложку, с целью исследования влияния термического воздействия на структуру пленок. Исследуемые образцы изготовлены на основе золь-гель технологии. Анализируемые спектры получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6, предназначенном для исследования состава и структуры материалов.

В процессе исследования выяснилось, что стандартный анализ кристаллографических плоскостей исследуемых образцов практически невозможен из-за высокого уровня шума и негативного влияния фонового сигнала от стеклянной подложки.

При исследовании слабых сигналов (низком значении отношения сигнал/шум) возникают дополнительные требования к чувствительности научной аппаратуры. А при невозможности исследования таких объектов из-за высокого уровня шумов, возникает необходимость применения специальных методов подавления шума [21-25].

Предлагаемый в данной работе способ направлен на существенное увеличение отношения сигнал/шум при исследовании нанообъектов на аморфных или поликристаллических подложках.

Метод

В качестве экспериментального образца был использован диоксида олова SnO_2 , полученный на основе золь-гель технологии, и нанесенный на стеклянную подложку методом стекания.

Применение золь-гель метода предусматривает ряд технологических этапов, таких как формирование исходного раствора, нанесение его на подложку, сушка и отжиг. На этих этапах происходят структурные преобразования материала, от результата которых зависят его дальнейшие свойства.

На первой стадии золь-гель процесса тетрахлорид олова SnCl_4 растворялся в этиловом спирте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В растворе происходит ряд химических и физических процессов. Это сольволиз тетрахлорида олова, установление

динамического равновесия между молекулами и ионами, взаимодействие ионов друг с другом, с образованием активных комплексов и устойчивых химических связей. В результате образуется высокодисперсная коллоидная система (золь). При определенных параметрах концентрации дисперсной фазы (частиц золь) и кислотности дисперсионной среды (растворителя) в результате контактов между частицами золь образуется гель, в котором молекулы заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов олова $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

При отжиге $\text{Sn}(\text{OH})_4$ разлагается, формируя воду и двуокись олова:



На рисунке 1 представлен исходный спектр после обработки экспериментального образца на дифрактометре ДРОН-6, который регистрирует интенсивность X_j в зависимости от направления (удвоенного угла рассеяния Θ) дифрагированных рентгеновских лучей на кристаллической решётке образца.

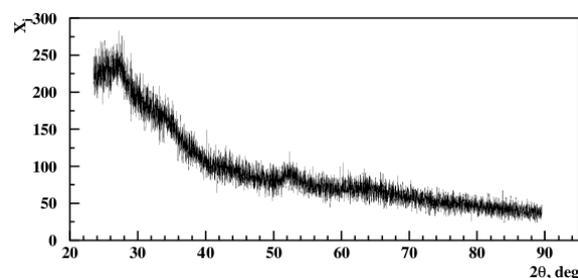


Рисунок 1 – Исходный спектр от образца диоксида олова SnO_2 на стеклянной подложке, полученный на дифрактометре ДРОН-6

К сожалению, как видно из рисунка 1, анализ кристаллографических плоскостей исследуемого образца практически невозможен из-за высокого уровня шума. Кроме того, негативное влияние оказывает фоновый сигнал от стеклянной подложки.

Для решения данной проблемы предлагается применить последовательность следующих действий:

1. Измерение спектра пустой подложки. Данный спектр представлен на рисунке 2. Так же, как и на рисунке 1, наблюдается высокий

уровень шума, при котором невозможен анализ особенностей спектра.

2. Накопление спектра пустой подложки вдоль спектра в соответствии с правилом $S_i = \frac{1}{(2a+1)} \sum_{j=i-a}^{i+a} X_j$, где a – ширина накопления спектра. При таком способе накопления белый шум уменьшается в $\sqrt{2a+1}$ раз. На рисунке 3 представлен накопленный спектр пустой подложки с шириной накопления $a = 50$. Даже визуально, из сравнения рисунков 2 и 3, наблюдается значительное уменьшение шума. Спектр на рисунке 3 представляет собой практически гладкую кривую

3. Вычитание из спектра, представленного на рисунке 1, накопленного фонового сигнала от подложки, представленного на рисунке 3.

4. Накопление сигнала от нанобъектов вдоль спектра на интервале, ограниченном параметром порядка. На рисунке 4 представлен спектр, накопленный с параметром порядка $a = 50$. Как видно из рисунка 4 на углах дифракции 26.66, 33.92 и 52.22 градусов обнаруживаются сигналы от кристаллографических плоскостей $\text{SnO}_2(110)$, $\text{SnO}_2(101)$ и $\text{SnO}_2(211)$ соответственно.

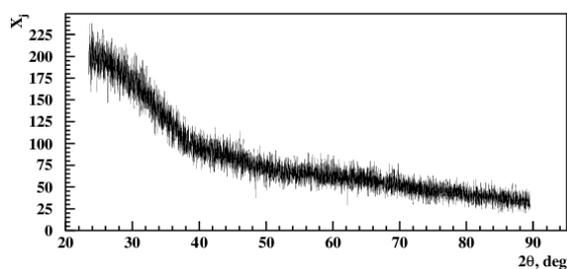


Рисунок 2 – Исходный спектр от стеклянной подложки, полученный на дифрактометре ДРОН-6

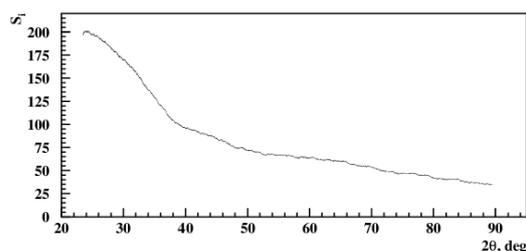


Рисунок 3 – Накопленный спектр от стеклянной подложки с шириной накопления $a = 50$

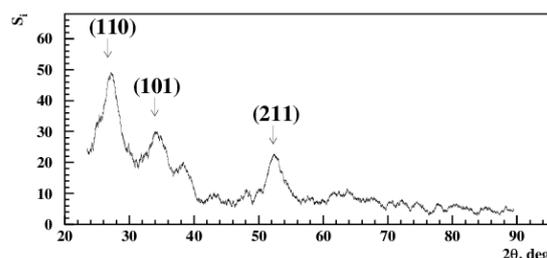


Рисунок 4 – Накопленный спектр от образца диоксида олова SnO_2 на стеклянной подложке с шириной накопления $a = 50$

Заключение

Предложен способ выделения сигнала из шума при исследовании спектров от нанобъектов на аморфных или поликристаллических подложках, заключающийся в накоплении и усреднении спектра исследуемого материала вдоль спектра. При этом происходит увеличение отношения сигнал/шум в $\sqrt{2a+1}$ раз, где a – ширина накопления.

Работа поддержана грантами МОН РК №BR05236404 и AP05134263.

Литература

- 1 Лебедева Н.Ш., Таратанов Н.А., Баринаева Е.В. и др. Влияние добавок кремнеземов различной гидрофобности на устойчивость пен для пожаротушения //Перспективные материалы. – 2017. – Вып.5. – С.45-55.
- 2 Зимичев А.М., Варрик Н.М., Суми, А.В. Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон //Труды ВИАМ. – 2017. – Вып. 1. – С.1-6.
- 3 Akpan U.G., Nameed V.N. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts //Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 375. – P.1–11.
- 4 Пронин И. А. Управляемый синтез газочувствительных пленок диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии //Молодой ученый. – 2012. – №5. – С.57-60.
- 5 Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А., Рудов Ф.В., Сергейченко Н.В., Черников Е.В. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства //Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т.46, № 6. – С.820-828.
- 6 Millon E., Nistor M., Hebert Ch., Davila Y., Perrière J. Phase separation in nanocomposite indium tin oxide thin films grown at room temperature: on the role of oxygen deficiency //J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P.12179-12185.

- 7 Hwang S., Kim Y.Y., Lee J.H., Seo D.K., Lee J.Y., Cho H.K. Irregular Electrical Conduction Types in Tin Oxide Thin Films Induced by Nanoscale Phase Separation // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95, №1. – P.324–327.
- 8 Korotcenkova G., Choa B.K., Gulinab L.B., Tolstoy V.P. Gas sensor application of Ag nanoclusters synthesized by SILD method // *Sensors and Actuators B.* – 2012. – T.166–167. – C.402–410.
- 9 Xiaoli Ji, Weiwei Lou, Qi Wang, Jianfeng Ma, Haihong Xu, Qing Bai, Chuantong Liu, Jinsong Liu. Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite-Carbon Nanotube/Titania Coatings on Titanium Substrates // *Int. J. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 13. – P.5242-5253.
- 10 Пономарева А.А. Иерархически организованные пористые газочувствительные слои системы SnO₂-SiO₂, полученные золь-гель методом // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Санкт-Петербург. – 2013. – 18 с.
- 11 Imad H. Kadhim, H. Abu Hassan, Q. N. Abdullah Hydrogen Gas Sensor Based on Nanocrystalline SnO₂ Thin Film Grown on Bare Si Substrates // *Nano-Micro Lett.* – 2016. – Vol.8(1). – P.20-28.
- 12 Fedorenko G., Oleksenko L., Maksymovych N., Skolyar G. and Ripko O. Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO₂ nanomaterials for methane detection in air // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – Vol.12. – P.329.
- 13 Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P. and Matushko I.P. Influence of conditions of Pd/SnO₂ nanomaterial formation on properties of hydrogen sensors // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – Vol.12. – P.383.
- 14 Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K. In₂O₃- and SnO₂-based thin film ozone sensors: fundamentals // *Journal of Sensors.* – 2016. – ID 3816094, 31p.
- 15 Ji Hyun Um, Myounggeun Choi, Hyeji Park, Yong-Hun Cho, David C. Dunand, Heeman Choe & Yung-Eun Sung 3D macroporous electrode and high-performance in lithium-ion batteries using SnO₂ coated on Cu foam // *Scientific Reports.* – 2016. – Vol.6. – P.18626.
- 16 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
- 17 Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – СПб.: ООО «Техномедиа». – Изд-во «Элмор», 2007. – 255 с.
- 18 Li Y., Xu L., Li X., Shen X., Wang A. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method // *Applied Surface Science.* – 2010. – Vol. 256. – P.4543–4547.
- 19 Raoufi D., Raoufi T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films // *Applied Surface Science.* – 2009. – Vol. 255. – P.5812–5817.
- 20 Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
- 21 Li Y., Shao D., Zhang C., Ma H.T. Surface microseismic random noise suppression by Shearlet transform based on Context model // *Chinese J. Geophys.* – 2018. – Vol.61. – Iss.12. – P.4997-5006.
- 22 R. Shamasouder, W.A. Mulder Numerical noise suppression for wave propagation with finite elements in first-order form by an extended source term // *Geophys. J. Int.* – 2018. – Vol.215. – P.1231-1240.
- 23 Zhou Y.T., Zhu Z.L. A hybrid method for noise suppression using variational mode decomposition and singular spectrum analysis // *J. App. Geophys.* – 2019. – Vol.161. – P. 105-115.
- 24 Fei C.J., Zhang Q.Y., Wu P.L., Fang G.Y., Zhu W.H., Xu X. Noise Suppression Algorithm for Ocean Magnetic Anomaly Detection // *J. Elec. Inf. Tech.* – 2018. – Vol.40. – Iss.11. – P.2779-2786.
- 25 Williams B.B., Ichikawa K., Kao C.M., Halpern H.J., Pan X.C. Deblurring and noise suppression in spatial EPR imaging // *IEEE Nucl. Sci. Symp.* – 2002. – Vol.1-3. – P.1602-1606.

References

- 1 N.Sh. Lebedeva, N.A. Taratanov and E.V. Barinova et al, *Promising materials* 5, 45-55 (2017). (in Russ).
- 2 A.M. Zimichev, N.M. Warrick and A.V. Sumin, *Trudy VIAM* 1, 1-6 (2017). (in Russ).
- 3 U.G. Akpan and B.H. Hameed, *Applied Catalysis A General* 375, 1-11 (2010).
- 4 I.A. Pronin, *Young Scientist* 5, 57-60, (2012). (in Russ).
- 5 E.Yu. Sevastyanov, N.K. Maksimova, V.A. Novikov, F.V. Rudov, N.V. Sergeychenko and E.V. Chernikov, *Physics and technology of semiconductors* 46 6, 820-828 (2012) (in Russ).
- 6 E. Millon, M. Nistor, Ch. Hebert, Y. Davila and J. Perrière, *J. Mater. Chem* 22, 12179-12185 (2012).
- 7 S. Hwang, Y.Y. Kim, J.H. Lee, D.K. Seo, J.Y. Lee and H.K. Cho, *J. Am. Ceram. Soc* 95 1, 324-327 (2012).
- 8 G. Korotcenkova, B.K. Choa, L.B. Gulinab and V.P. Tolstoy, *Sensors and Actuators B* 166– 167, 402– 410 (2012).
- 9 Ji Xiaoli, Weiwei Lou, Qi Wang, Jianfeng Ma, Haihong Xu, Qing Bai, Chuantong Liu and Jinsong Liu, *Int. J. Mol. Sci* 13, 5242-5253 (2012).
- 10 A.A. Ponomareva, The dissertation author's abstract on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences St.-Petersburg, 18, (2013). (in Russ).
- 11 H. Imad, H. Kadhim, Abu Hassan and Q. N. Abdullah, *Nano-Micro Lett* 8(1), 20-28 (2016).
- 12 G. Fedorenko, L. Oleksenko, N. Maksymovych, G. Skolyar and O. Ripko, *Nanoscale Research Letters* 12, 329 (2017).
- 13 E.V. Sokovykh, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych and I.P. Matushko, *Nanoscale Research Letters* 12, 383 (2017).
- 14 G. Korotcenkov, V. Brinzari and B.K. Cho, *Journal of Sensors*, 31, 3816094 (2016).
- 15 Ji Hyun Um, Myounggeun Choi, Hyeji Park, Yong-Hun Cho, David C. Dunand, Heeman Choe and Yung-Eun Sung, *Scientific Reports* 6,18626 (2016).

- 16 A.A. Eliseev and A.V. Lukashin, *Funktional'nyye nanomaterialy*, (Moscow, Fizmatlit, 2010), 45 p. (in Russ).
- 17 A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov and O.A. Shilova, *Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanokompozitov*, (St. Petersburg, Izd. «Elmor», 2007), 255 p. (in Russ).
- 18 Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen and A. Wang, *Applied Surface Science* 256, 4543–4547 (2010).
- 19 D. Raoufi and T. Raoufi, *Applied Surface Science* 255, 5812–5817 (2009).
- 20 G.B. Sergeev, *Nanochemistry M*, Izd. MGU. 336, (2007). (in Russ).
- 21 Y. Li, D. Shao, C. Zhang and H.T. Ma, *Chinese J. Geophys* 61 12, 4997-5006 (2018).
- 22 R. Shamasundar and W.A. Mulder, *Geophys. J. Int.* 215, 1231-1240 (2018).
- 23 Y.T. Zhou and Z.L. Zhu, *J. App. Geophys* 161, 105-115 (2019).
- 24 C.J. Fei, Q.Y. Zhang, P.L. Wu, G.Y. Fang, W.H. Zhu and X. Xu, *J. Elec. Inf. Tech.* 40 11, 2779-2786 (2018).
- 25 B.B. Williams, K. Ichikawa, C.M. Kao, H.J. Halpern and X.C. Pan, *IEEE Nucl. Sci. Symp.* 1-3, 1602-1606 (2002).