

УДК 666.1.056

DOI: 10.15587/2312-8372.2019.182863

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ, ОПТИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ, ФАЗОВОГО ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРОЗОРИХ
ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ОКСИДНО-ОЛОВ'ЯНИХ ПЛІВОК, ОТРИМАНИХ
ПІРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ НА СИЛІКАТНОМУ ФЛОАТ-СКЛІ**

Яценко А. П., Міщенко А. Ю., Корнілович Б. Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ, ОПТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ, ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОЗРАЧНЫХ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ОКСИДНО-ОЛОВ'ЯННЫХ ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ
ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА СИЛИКАТНОМ ФЛОАТ-СТЕКЛЕ**

Яценко А. П., Мищенко А. Ю., Корнилович Б. Ю.

**INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY, OPTICAL PROPERTIES,
PHASE AND CHEMICAL COMPOSITION OF TRANSPARENT
CONDUCTIVE TIN OXIDE FILMS DEPOSITED BY PYROLYTIC
METHOD ON SILICA FLOAT GLASS**

Iatsenko A., Mishchenko A., Kornilovych B.

Об'єктом дослідження є прозоре електропровідне покриття на основі допованого фтором оксиду олова, осажденного на силікатному флоат-склі піролітичним методом. Однак, як в процесі виготовлення такого покриття, так і в процесі його експлуатації спостерігається деградація його електропровідних властивостей. Це може бути наслідком зміни структури покриття під дією впливу деяких технологічних та експлуатаційних факторів, а саме: температури процесу, часу витримки, газового середовища в процесі нанесення та експлуатації прозорого електропровідного покриття. Проведені дослідження підтвердили значне підвищення електропровідності. А також виявили незначне зниження світлопропускання прозорих оксидно-олов'яних плівок, отриманих з введенням фториду амонію у якості допанту при піролізі 1М спиртових розчинів хлоридів Sn^{2+} та Sn^{4+} , що широко застосовуються як прекурсори для тримання таких покриттів. Так, при співвідношенні $\text{Sn}^{4+}/\text{F}=10$ у робочих розчинах зафіксовано мінімум питомого поверхневого опору на рівні $32 \text{ Ом}/\text{м}^2$. При цьому, виявлено зниження значення усередненого коефіцієнту світлопропускання в оптичному діапазоні довжин хвиль $0,2\text{--}6,0 \text{ мкм}$ на 51 %, а у його видимій частині ($0,4\text{--}0,8 \text{ мкм}$) на 11 %. Показано, що суттєвим фактором збільшення значень електричного опору як в технологічному процесі, так і під час експлуатаційних впливів є термічна деградація покриття. Отримані результати свідчать, що повторне нагрівання до температур понад $450 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до появи явища термічної деструкції електропровідних

властивостей покриття. Так, протягом 1-годинної витримки за температури 550 °С збільшення питомого поверхневого опору збільшується в 2 рази і фіксується на рівні 68 Ом/м² після повного охолодження. Повторні цикли нагріву з вказаними параметрами призводять до значно меншого впливу, що може свідчити про стабілізацію процесів, які мають місце при термічній деструкції електропровідного покриття.

Ключові слова: прозорі електропровідні покриття, флоат-скло, оксид олова допований фтором, термічна стабільність.

Объектом исследования является прозрачное электропроводное покрытие на основе допированного фтором оксида олова, осажденного пиролитическим методом на силикатном флоат-стекле. Однако, как в процессе изготовления такого покрытия, так и в процессе его эксплуатации наблюдается деградация его электропроводящих свойств. Это может быть следствием изменения структуры покрытия под действием влияния некоторых технологических и эксплуатационных факторов. А именно – температуры процесса, времени выдержки, газовой среды в процессе нанесения и эксплуатации прозрачного электропроводящего покрытия. Проведенные исследования подтвердили значительное повышение электропроводности. А также обнаружили незначительное снижение светопропускания прозрачных оксидно-оловянных пленок, полученных путём введения фторида аммония в качестве допанта при пиролизе 1М спиртовых растворов хлоридов Sn²⁺ и Sn⁴⁺, широко применяющихся в качестве прекурсоров для осаждения таких покрытий. Так, при соотношении Sn⁴⁺/F=10 в рабочих растворах зафиксировано минимум удельного поверхностного сопротивления на уровне 32 Ом/м². При этом, выявлено снижение значения усредненного коэффициента светопропускания в оптическом диапазоне длин волн 0,2–6,0 мкм на 51 %, а в его видимой части (0,4–0,8 мкм) на 11 %. Показано, что существенным фактором увеличения значений сопротивления как в технологическом процессе, так и во время эксплуатационных воздействий является термическая деградация покрытия. Полученные результаты свидетельствуют, что повторный нагрев до температур свыше 450 °С приводит к появлению явления термической деструкции электропроводящих свойств покрытия. Так, в течение 1-часовой выдержки при температуре 550 °С увеличение удельного поверхностного сопротивления увеличивается в 2 раза и фиксируется на уровне 68 Ом/м² после полного охлаждения. Повторные циклы нагрева с указанными параметрами приводят к значительно меньшему влиянию, что может свидетельствовать о стабилизации процессов, которые имеют место при термической деструкции электропроводящего покрытия.

Ключевые слова: прозрачные электропроводящие покрытия, флоат-стекло, оксид олова допированный фтором, термическая стабильность.

1. Вступ

Прозорі електропровідні покриття на основі оксидів Sn, In, Zn та W широко застосовуються у виробництві компонентів та виробів для потреб

науки та техніки. А також знаходять застосування у електродах, токопідводах, нагрівальних елементах виробів технічної кераміки та спеціального скла [1–3]. Серед низки методів, які застосовують для отримання таких покриттів, вирізняється простий, апаратно не ускладнений доступний метод піролітичного нанесення електропровідного оксидно-металевого покриття, який знайшов застосування на практиці [4–6]. Його залучають на склоробних виробництвах для масового виготовлення плоского флоат-скла з прозорим електропровідним покриттям для виготовлення енергозберігаючих вікон, транспортного оглядового та спеціального скла з електрообігрівом. Основною запорукою стабільно високої якості виготовлення такого скла є суворе дотримання технологічних параметрів процесу. А його експлуатаційні характеристики залежать від низки факторів, з якими дані вироби зустрічаються під час їх використання за призначенням, а саме: механічного, хімічного та термічного впливу на поверхню виробу. Найцікавішим в цьому сенсі є термічний вплив, оскільки захист від перших двох факторів досягається звичайною орієнтацією сторони скла з електропровідним покриттям з протилежної сторони по відношенню до напрямку їх дії. Термічна ж стабільність такого покриття може залежати як від температури, так і від циклічності нагріву-охолодження. Це в свою чергу обумовлюватиме термін експлуатації виробу у заданих параметрах і є принципово важливим фактором для виготовлення високоякісної довговічної продукції.

Таке покриття у вигляді тонких плівок найчастіше отримують із застосуванням піролітичного методу з використанням прекурсорів спиртових розчинів сполук олова [1, 2, 6]. Для покращення показників електропровідності отримані плівки модифікують шляхом введення легуючих елементів, основними з яких є Sb, In та F [7–9]. Останній виявляє найбільший вплив на зміну електропровідних властивостей SnO₂ плівок, але призводить до небажаних наслідків, які виявляються у втраті прозорості плівок внаслідок хімічного впливу F на структуру поверхневих шарів силікатного скла [10, 11].

Тому актуальним є дослідження термічної стабільності, а саме, зміни електричного опору прозорих оксидно олов'яних електропровідних плівок осаджених піролітичним методом на силікатному флоат-склі, шляхом вивчення зміни їх фазового та хімічного складу в різних умовах.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – прозоре електропровідне покриття на основі допованого фтором оксиду олова, осадженого на силікатному флоат-склі піролітичним методом.

Серед існуючих прозорих електропровідних оксидів допованих різними елементами оксид олова є найбільш електропровідним, хімічно, абразивно та термічно стійким оксидом, що визначає його широке застосування як прозорого провідника. Проте, технологічний аудит об'єкта дослідження виявляє недостатню вивченість питання термічної стабільності покриттів на основі цього оксиду. Це ускладнює розуміння процесів, які відбуваються в процесі синтезу та експлуатації таких електропровідних покриттів і, які призводять до

термічної деградації покриття, що виявляється у поступовому збільшенні значень питомого електричного опору та втраті експлуатаційних параметрів електропровідних плівок.

3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи – дослідження впливу технологічних параметрів синтезу та параметрів режиму експлуатації прозорих електропровідних плівок на основі допованого фтором оксиду олова отриманого піролітичним методом на силікатному флоат-склі на його електропровідність та прозорість.

Для досягнення поставленої мети були визначені такі *задачі*:

1. Дослідити вплив фтору, як легуючого елементу на спектральні характеристики та питомий електричний опір електропровідних плівок SnO₂.
2. Визначити вплив температури та термічної експозиції на величину електричного опору електропровідних плівок SnO₂.
3. Вивчити залежності зміни фазового складу від умов експонування електропровідних плівок SnO₂ для розуміння явища «термічної деградації» зазначених електропровідних покриттів.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Диоксид олова – широкозонний напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,87–4,3 еВ, електропровідність якого суттєво залежить від ступеню впорядкованості, типу та концентрації дефектів структури його кристалічної ґратки. Для тонких плівок електропровідність додатково залежить від розміру, форми кластерів (зерен), характеру їх взаємного розташування та ступеня аморфності структури покриття [12, 13]. Структура кристалічної ґратки SnO₂ для стехіометричного співвідношення O/Sn=2 описується гексагональною решіткою типу рутилу. Для зниження значень забороненої зони в ньому та підвищення концентрації дефектів структури, що відповідають за провідникові властивості оксиду олова, його допують різними елементами. Так, введення In та Sb, спрямоване на порушення однорідності структури SnO₂ за оловом (*p*-тип провідності), а введення F – за киснем (*n*-тип). Найефективнішим в цьому сенсі є допущання структури SnO₂ фтором [10, 13].

Технологічний процес піролітичного осадження таких оксиднометалевих плівок один з найпродуктивніших та відзначається простотою у реалізації [2, 6]. Плівки, отримані з його допомогою мають високу прозорість у видимій частині оптичного діапазону довжин хвиль ($T_{\lambda} \geq 90\%$) при низьких значеннях поверхневого електричного опору ($\rho \leq 10^2 \text{ Ом/м}^2$). Відомо, що величина електропровідності прозорих плівок залежить не тільки від іону-допantu, але й від температури процесу осадження. Істотний вплив на величину електропровідності покриття здійснюють окисно-відновні властивості атмосфери як в процесі осадження, так і в процесі експлуатації, та термічний режим експлуатації таких плівок [12, 13]. Так, авторам даної роботи не вдалось знайти системного дослідження на цю тематику, хоча й вдалось частково узагальнити такі дані з різних досліджень. При досягненні високих температур зміна електричного опору стає незворотною і описується явищем

«термічної деградації» прозорого електропровідного покриття. Для плівок SnO_2 , допованих за допомогою In, цей процес стає незворотнім вже за температур вищих 120–140 °С [7, 14], та відбувається в декілька етапів. При досягненні зазначених температур спостерігається перший етап розкладання, що виявляється у зниженні електропровідності. Остаточна ж деструкція відбувається за температур 360–400 °С і призводить до деструкції структури плівки з майже повної втрати електропровідності. Плівки, доповані Sb, мають межу термічної стабільності 150–200 °С [8, 13], вище за яку спостерігаються явища описані вище. Найвищу ж межу термічної стабільності мають прозорі електропровідні покриття на основі оксиду олова, допованого F^- , з межею початку термічної деструкції від 400–450 °С [13, 15, 16]. Отже, найбільшою термічною стабільністю характеризуються саме плівки SnO_2 , доповані фтором, які об'єднують в собі як високу електричну провідність, так і найбільшу з розглянутих терміну стійкість.

Процеси термічної деструкції, пов'язані, імовірно за все, зі змінами в структурі кристалічної ґратки, перерозподілом дефектів в структурі та вирівнюванням співвідношення Me/O в бік стехіометричного [17], мають науковий інтерес і вимагають детального дослідження.

5. Методи дослідження

Створення плівок проводили піролітичним методом за допомогою компресорного небулайзера NE-C28P («OMRON», Японія) шляхом нанесення тонких (Mass Median Aerodynamic Diameter = 3 мкм) аерозолів 1М водно-спиртових розчинів $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на розігріті зразки силікатного флоат-скла розміром 20x20x2 мм. В роботі використовували листове натрійкальційалюмосилікатне скло, виготовлене за флоат-методом.

Температуру зразків варіювали в діапазоні 450–550 °С. Легування плівок SnO_2 здійснювали шляхом введення в робочі розчини NH_4F в кількості, необхідній для створення співвідношення Sn/F від 1 до 100. Контрольні розчини не містили NH_4F .

Оптичні властивості оцінювали візуально на предмет прозорості плівок, наявності дефектів, пов'язаних з корозійним впливом F^- на поверхню скла. Світлопропускання зразків скла з нанесеним покриттям досліджували за допомогою: спектрофотометра СФ-46 («ЛОМО», Росія) в ультрафіолетовій, видимій та ближній інфрачервоній (ІЧ) частині оптичного діапазону довжин хвиль ($\lambda=0,2\text{--}1,1$ нм). А ІЧ-Фур'є досліджували за допомогою спектрометра ФСМ 1202М («Інфраспектр», Росія) – в інфрачервоній частині ($\lambda=1,2\text{--}6$ мкм).

Електричний опір зразків визначали двохзондовим омметром постійного струму.

Для визначення фазового складу тонкої плівки, що утворилася в результаті піролізу розчинів прекурсорів на поверхні скла застосовано дифрактометр ДРОН-3 («Буревестник», Росія), оснащений рентгенівською трубкою с мідним анодом, графітовим монохроматором та комп'ютерною системою сканування.

Хімічний склад зразків скла та прозорого електропровідного покриття контролювали із застосуванням енергодисперсійного рентгенфлуорисцентного елементного аналізатора Expert 3L («ІНАМ», Україна) в атмосфері гелію.

6. Результати дослідження

Виявлено, що область максимуму електропровідності знаходиться на границі співвідношень $\text{Sn}^{2+}/\text{F}=7$ та $\text{Sn}^{4+}/\text{F}=10$. Більша кількість F призводить до помітного зниження прозорості та однорідності плівок та, як наслідок, до різкого зниження їх електропровідності. При менших співвідношеннях залежність електропровідності плівок SnO_2 допованих фтором закономірно залежить від вмісту F^- в робочому розчині та зменшується експоненціально. Плівки з високим вмістом F мають суттєво менше світлопропускання як у видимому, так і в ІЧ діапазоні довжин хвиль (рис. 1).

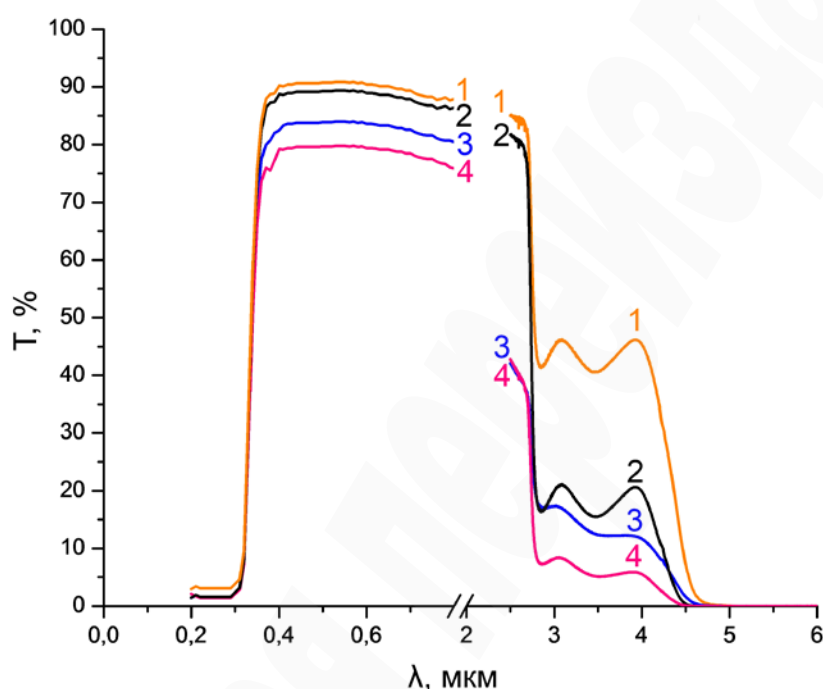


Рис. 1. Спектральні характеристики зразків скла з електропровідним покриттям отриманого піролізом 1М спиртових розчинів сполук:
1 – Sn^{2+} ; 2 – $\text{Sn}^{2+}+\text{F}$; 3 – Sn^{4+} ; 4 – $\text{Sn}^{4+}+\text{F}^-$

При цьому зниження світлопропускання в ІЧ області від 2 мкм до 4 мкм є більш істотним, ніж в діапазоні від 0,4 до 0,8 мкм. Експериментально підтверджено, що питомий опір плівок SnO_2 , отриманих з робочих розчинів Sn^{4+}/F в 2–4 рази менший, ніж у плівок, отриманих з розчинів Sn^{2+}/F при інших рівних умовах. Про це свідчать результати, представлені на рис. 2.

Для плівок SnO_2 , отриманих з робочих розчинів Sn^{4+}/F з молярним співвідношенням $\text{Sn}/\text{F}=10$ досліджена термічна стабільність шляхом експозиції зразків з свіжеосадженим покриттям в температурному інтервалі 450–550 °C протягом від 0 до 10 хв (рис. 3).

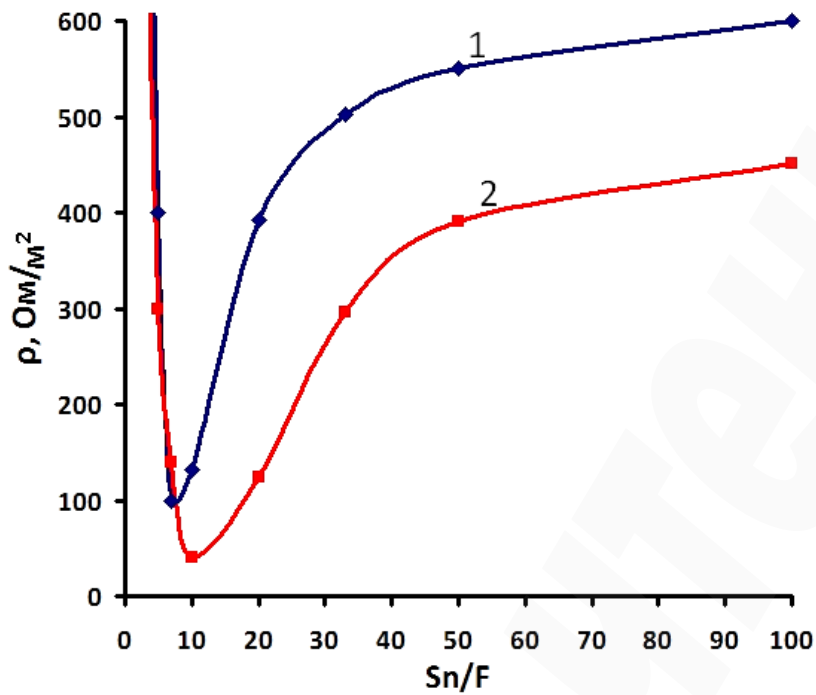


Рис. 2. Залежність питомого поверхневого опору зразків від вмісту фтору в 1М спиртових розчинах сполук: 1 – Sn²⁺; 2 – Sn⁴⁺

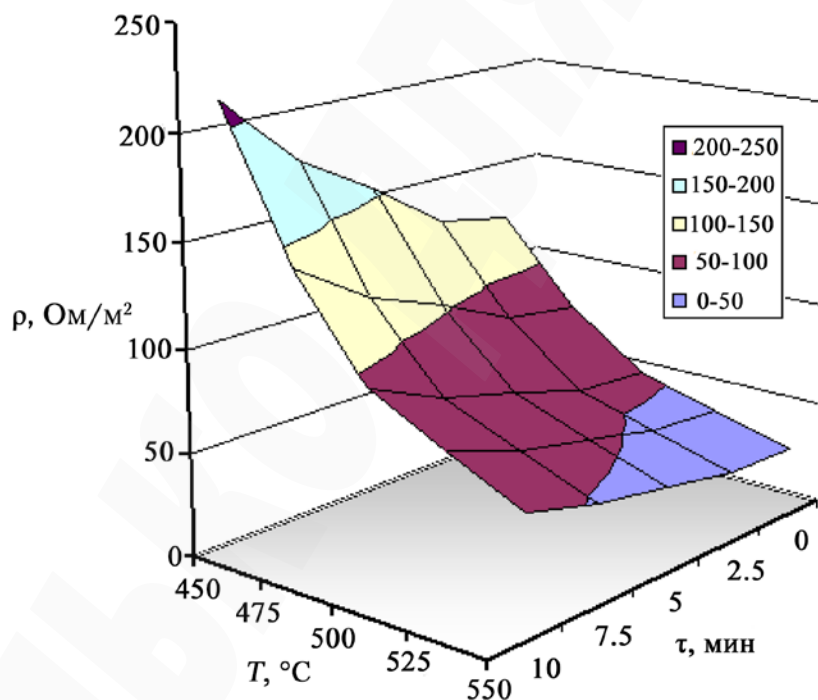


Рис. 3. Залежність питомого поверхневого опору зразків від температури піролізу та часу експозиції

Додатково для встановлення причин таких змін було залучено рентгенофазове дослідження (рис. 4) та енергодисперсійний рентгенфлуорисцентний елементний аналіз (табл. 1) досліджуваних зразків.

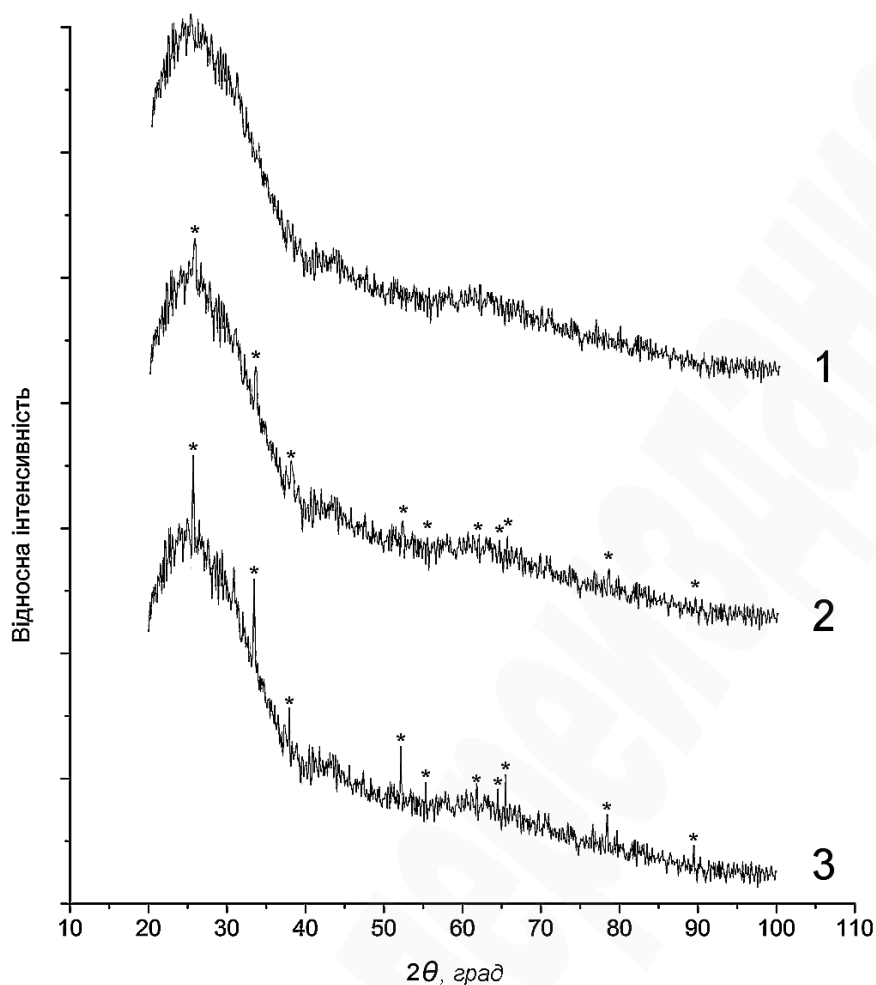


Рис. 4. Дифрактограми: 1 – вихідного скла; 2 – скла з покриттям; 3 – скла з термічно деградованим покриттям

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних зразків

Зразок	Масовий вміст, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	SnO ₂	F	Cl	Σ
Вихідне флоат-скло	72,6	1,4	8,2	3,0	14,1	0,4	≤0,1	0,2	≤0,1	≤0,1	100,0
Скло з нанесеним покриттям	72,4	1,4	8,2	3,0	14,0	0,4	≤0,1	0,5	≤0,1	≤0,1	100,0
Не експоноване покриття	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	98,8	0,9	0,2	100,0
Покриття експоноване* в атмосфері N ₂	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	98,9	0,7	0,2	100,0
Покриття експоноване* в атмосфері N ₂ +O ₂	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	99,5	0,3	≤0,1	100,0

Примітка: * – експозицію зразків для дослідження явища термічної деградації електропровідних властивостей покриття проводили при 550 °C протягом 1 години

Результати дослідження термічної деградації електропровідного покриття виявили значне збільшення питомого поверхневого опору зразків, які було витримано в окисній атмосфері повітря за температур вище 400 °С вже при коротких експозиціях (табл. 2).

Таблиця 2

Питомий поверхневий опір ρ (Ом/м²) досліджуваних зразків

T, °C	Атмосфера	Час експозиції, хв.				
		10	20	30	45	60
100	N ₂	32	32	32	32	32
	N ₂ +O ₂	32	32	32	32	32
200	N ₂	32	32	32	32	32
	N ₂ +O ₂	32	32	32	32	32
300	N ₂	32	32	32	32	32
	N ₂ +O ₂	32	32	33	33	33
400	N ₂	32	32	33	33	33
	N ₂ +O ₂	33	34	34	35	35
500	N ₂	33	33	34	34	35
	N ₂ +O ₂	37	42	45	48	50
550	N ₂	35	36	36	37	37
	N ₂ +O ₂	68	73	77	80	82

Отримані данні вказують на перебіг процесів утворення кристалічної фази SnO₂ кассітериту з тетрагональною структурою кристалічної ґрадки по типу рутилу. При цьому, зниження електропровідності покриття імовірно за все є наслідком термічних структуроутворюючих процесів, про що свідчить звуження характеристичних піків, та збільшення їх інтенсивності на дифрактограмі 3 (рис. 4). В результаті цього відбувається часткове впорядкування ґрадки SnO₂ з компенсацією дефектів, які відповідають за електропровідність, та заміна вбудованого фтору на кисень з атмосфери повітря. Про це свідчить зниження його концентрації в покритті з 0,9 до 0,3 % мас.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Головними перевагами прозорих електропровідних оксиднометалевих плівок, отриманих піролітичним методом з використанням сполук Sn та F є:

- дешевизна;
- простота промислової реалізації піролітичного методу нанесення;
- висока (в порівнянні з іншими електропровідними оксиднометалевими плівками) термічна стабільність, як в нейтральному газовому середовищі, так і на повітрі;
- високий коефіцієнт світлопропускання у видимій частині оптичного діапазону довжин хвиль.

Weaknesses. Використання піролітичного методу призводить до підвищених вимог охорони праці, контролю параметрів повітря робочої зони на виробництві та додаткового встановлення фільтраційного обладнання в системі вентиляції.

Opportunities. Перспективними напрямками подальших досліджень є:

- порівняльні дослідження термічної стабільності інших прозорих електропровідних покриттів та порівняння їх параметрів з отриманими даними;
- пошук та дослідження можливості застосування інших прекурсорів олова для отримання прозорих електропровідних плівок;
- дослідження процесів адгезії прозорої електропровідної плівки до поверхні силікатного скла;
- створення багатошарових полів функціональних покриттів на поверхні скла.

Threats. Розробка ефективних методів наноструктурного інжинірингу матеріалів створює достатньо сильне конкурентне середовище в технології виробництва функціональних плівкових покриттів.

8. Висновки

1. В результаті дослідження встановлено, що модифікування плівок SnO₂ фтором не лише збільшує їх електропровідність, але й знижує загальне світлопропускання плівок як у видимому, так і в ІЧ діапазоні довжин хвиль. Зниження питомого опору зазначених плівок носить більш виражений характер при використанні водно-спиртових розчинів на основі сполук Sn⁴⁺, як із застосуванням NH₄F, так і без нього. Показано, що максимально можливе співвідношення для отримання якісних прозорих плівок SnO₂ становить Sn²⁺/F=7, та Sn⁴⁺/F=10. Встановлено, що зниження коефіцієнту пропускання плівок в ІЧ частині спектра для Sn⁴⁺+F менше, ніж для Sn²⁺+F.

2. Виявлено, що термічна стабільність, як і питомий поверхневий опір плівок, отриманих з розчинів на основі Sn⁴⁺/F суттєво залежить від температури і часу. Так, найнижчі показники питомого опору вдається досягнути при найвищих температурах і найкоротшому часі знаходженні плівок в зазначених умовах.

3. Імовірною причиною «термічної деградації» електропровідної здатності плівок слід вважати намагання системи Sn-O до впорядкування у відповідності до стехіометричного співвідношення O/Sn=2, відхилення від якого у частково аморфній структурі електропровідних плівок призводить до появи напівпровідникових властивостей, які прийнято характеризувати за *n*-типом. Встановлено, що термічна деградація електропровідних властивостей пов'язана з впорядкуванням структури та кристалізаційними процесами в плівках SnO₂ та зниженням вмісту допуючого іону F⁻.

За отриманими результатами можна рекомендувати синтез електропровідних плівок на листовому натрійкальційалюмосилікатному флоат-склі проводити за температур наблизених до температури його відпалу $T_g=560\text{ }^\circ\text{C}$, при мінімальній термічній експозиції отриманого покриття. Експлуатаційне використання отриманих плівок здійснювати за температурних режимів нижче за 400 °C в окисній атмосфері повітря, або до 550 °C в інертній атмосфері.

Література

1. Bach, H., Krause, D. (Eds.) (2003). Thin films on glass. *Springer Science & Business Media*, 436. doi: <http://doi.org/10.1007/978-3-662-03475-0>

2. Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20 (4), S35–S44. doi: <http://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>
3. Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 732. doi: <http://doi.org/10.1016/c2009-0-18800-1>
4. Van Mol, A. M. B., Chae, Y., McDaniel, A. H., Allendorf, M. D. (2006). Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications. *Thin Solid Films*, 502 (1-2), 72–78. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.247>
5. Lincot, D., Hodes, G. (2006). *Chemical solution deposition of semiconducting and non-metallic films*. The Electrochemical Society, 234.
6. Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H. (Eds.) (2012). *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS*. William Andrew, 660.
7. Manoj, P. K., Joseph, B., Vaidyan, V. K., Amma, D. S. D. (2007). Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films. *Ceramics International*, 33 (2), 273–278. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.09.016>
8. Elangovan, E., Ramamurthi, K. (2005). A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 249 (1-4), 183–196. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.074>
9. Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Bhosale, C. H., Kim, J. H. (2009). Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 255 (23), 9358–9364. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.035>
10. Pavlushkin, N. M. (1983). *Khimicheskaiia tekhnologiia stekla i sitallov*. Moscow: Stroiizdat, 432.
11. Saito, K., Ikushima, A. J. (2002). Effects of fluorine on structure, structural relaxation, and absorption edge in silica glass. *Journal of Applied Physics*, 91 (8), 4886–4890. doi: <http://doi.org/10.1063/1.1459102>
12. Li, J., Wang, L., Liu, J., Evmenenko, G., Dutta, P., Marks, T. J. (2008). Characterization of Transparent Conducting Oxide Surfaces Using Self-Assembled Electroactive Monolayers. *Langmuir*, 24 (11), 5755–5765. doi: <http://doi.org/10.1021/la704038g>
13. Coutts, T. J., Young, D. L., Li, X. (2000). Characterization of Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25 (8), 58–65. doi: <http://doi.org/10.1557/mrs2000.152>
14. Gallagher, D., Scanlan, F., Houriet, R., Mathieu, H. J., Ring, T. A. (1993). Indium-tin oxide thin films by metal-organic decomposition. *Journal of Materials Research*, 8 (12), 3135–3144. doi: <http://doi.org/10.1557/jmr.1993.3135>
15. Gordon, R. G. (1996). Preparation and properties of transparent conductors. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 426. doi: <http://doi.org/10.1557/proc-426-419>
16. Karthick, P., Vijayanarayanan, D., Sridharan, M., Sanjeeviraja, C., Jeyadheepan, K. (2017). Optimization of substrate temperature and characterization of tin oxide based transparent conducting thin films for application in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 631, 1–11. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.003>
17. Gnesin, G. G., Skorokhod, V. V. (Eds.) (2008). *Neorganicheskoe materialovedenie. Enciklopedicheskoe izdanie v 2-kh tomakh*. Kyiv: Naukova Dumka, 2900.

The object of research is transparent conductive coating based on fluorine doped tin oxide deposited on silica float glass by the pyrolytic method. However, both in the manufacturing process of such a coating and in the process of its operation, degradation of its electrically conductive properties is observed. This may be due to changes in the structure of the coating under the influence of certain technological and operational factors, namely: process temperature, holding time, gas environment during the application and operation of a transparent electrically conductive coating. Studies have confirmed a significant increase in electrical conductivity. They also found a slight decrease in the transmittance of transparent oxide-tin films obtained with the introduction of ammonium fluoride as a dopant during the pyrolysis of 1M alcohol solutions of Sn^{2+} and Sn^{4+} chlorides and are widely used as precursors for the content of such coatings. So, with a ratio of $\text{Sn}^{4+}/\text{F}=10$ in working solutions, a minimum of specific surface resistance was fixed at 32 Ohm/m^2 . At the same time, a decrease in the value of the averaged transmittance in the optical wavelength range of $0.2\text{--}6.0 \mu\text{m}$ by 51 %, and in its visible part ($0.4\text{--}0.8 \mu\text{m}$) by 11 %. It is shown that thermal degradation of the coating is a significant factor in increasing the resistance values both in the technological process and during operational impacts. The results obtained indicate that reheating to temperatures above $450 \text{ }^\circ\text{C}$ leads to the appearance of the phenomenon of thermal degradation of the electrically conductive properties of the coating. So, during a 1-hour exposure at a temperature of $550 \text{ }^\circ\text{C}$, the increase in specific surface resistance increases by 2 times and is fixed at 68 Ohm/m^2 after complete cooling. Repeated heating cycles with the indicated parameters lead to a significantly lesser effect, which may indicate stabilization of the processes that occur during thermal destruction of the electrically conductive coating.

Keywords: *transparent conductive coatings, float glass, tin oxide doped with fluorine, thermal stability.*