08

Оптические и электрофизические свойства пленок La-SnO₂

© А.П. Старникова¹, В.В. Петров¹, Г.В. Толстяк², И.А. Гуляева¹, Е.М. Баян²

¹ Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог, Россия

² Химический факультет, Южный федеральный университет,

E-mail: starnikova@sfedu.ru; vvpetrov@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г. В окончательной редакции 28 октября 2024 г. Принята к публикации 30 октября 2024 г.

В настоящей работе методами атомно-силовой и Кельвин-зондовой силовой микроскопии, рентгеновской дифракции, спектрофотометрии изучены оптические и электрофизические свойства тонких пленок диоксида олова с содержанием 1–5% La³⁺, полученных методом окислительного пиролиза. Пленки оптически прозрачны, однородны, сформированы кристаллитами размером 21–24 nm. Пленка SnO₂ с 3% La³⁺ обладает наибольшими значениями энергии активации, шероховатости и поверхностного потенциала.

Ключевые слова: тонкие пленки диоксида олова, энергия активации.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59571.6360PA

1. Введение

Диоксид олова является одним из наиболее востребованных полупроводников *п*-типа благодаря своим уникальным электрическим и оптическим свойствам [1]. Чтобы улучшить его характеристики вводятся различные добавки, среди которых довольно перспективной считается лантан, так как обладает 4 f электронным подуровнем [2]. Композитные пленки на основе La2O3-SnO2 многофункциональны и представляют интерес для использования в сенсорах газа [3] и других областях [4]. Включение 2 wt% La³⁺ приводит к увеличению чувствительности пленки SnO2 в 9 раз к ацетону и уменьшению времени отклика до 2.8 с при рабочей температуре 350°С [5]. Получены сенсоры на основе La-SnO2 и La-ZnO, чувствительные к CO2 с концентрациями не ниже 500 ррт в широком диапазоне влажности [6,7]. Легирование ионами La³⁺ также влияет на оптические свойства пленок оксида цинка, которые сохраняли прозрачность > 80% и имели суженную запрещенную зону с 3.275 до 3.125 eV [8]. Целью данной работы было исследование оптических, электрофизических и структурных свойств тонких нанокристаллических пленок на основе SnO₂, модифицированных 1, 3 и 5 mol.% ионов La³⁺, которые были синтезированы методом окислительного пиролиза.

2. Результаты и обсуждение

В качестве исходных веществ для получения пленок чистого и модифицированного ионами La^{3+} SnO₂, использовали $La_2(CO_3)_3$, SnCl₄ · 5H₂O, соляную и абиетиновую кислоты. Синтез проводили методом окислительного пиролиза на подложках из поликора, стекла

и кремния при прокаливании 2 h при 600°C по ранее описанной методике [9].

Морфология поверхности и микроструктура нанопленок являются ключевыми факторами, определяющими их свойства, поэтому в исследовании этому уделялось особое внимание. Методами атомно-силовой и Кельвинзондовой силовой микроскопии с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra (НТ-МДТ, Россия) оценены максимальный перепад высот (S_y) и распределение потенциала по поверхности пленок (V_b) (см. рис. 1, *a*).

Показано, что пленки SnO₂ с содержанием 3% La³⁺ имеют максимальную шероховатость с перепадом высот (S_y) , достигающим 150 nm. Это в 1.4–3 раза выше, чем у образцов с другим содержанием La³⁺. Величина V_b коррелирует с распределением значений S_y . Максимальную величину V_b , равную 57.5 mV, также имеет пленка SnO₂ с содержанием 3% La³⁺. Значения V_b у других образцов в 2.2–4.6 раз меньше.

Фазовый состав пленок определяли рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARLX'TRA, Швейцария). Все пики, присутствующие на рентгенограммах материалов, содержащих 1, 3, 5% La^{3+} , принадлежат тетрагональной кристаллографической фазе SnO₂, касситерит (рис. 1, *b*). Других фаз обнаружено не было. Средние размеры кристаллитов были оценены по областям когерентного рассеяния, рассчитанным по формуле Шеррера и составили 21–24 nm.

Спектры пропускания пленок были получены на спектрофотометре UV-1100 ECOVIEW при комнатной температуре в диапазоне 200–1000 nm. Пропускание при длинах волн 325-1000 nm составляет более 85% для пленки, содержащей 1% La³⁺; более 98% — для пленок, содержащих 3 и 5% La³⁺ (рис. 2). Оптические ширины запрещенных зон, полученные по графикам Тауца, составляют $3.55 \,\mathrm{eV}$ для пленки, содержащей 1% La³⁺;

Ростов-на-Дону, Россия



Рис. 1. Зависимость величин максимального перепада высот (1) и поверхностного потенциала (2) от содержания ионов La^{3+} в пленках SnO₂ (*a*) рентгенограммы SnO₂ (*I*), SnO₂, модифицированного 1 (2), 3 (3), 5 (4)% La^{3+} (*b*).



Рис. 2. Спектры пропускания пленок SnO₂, модифицированных 1 (1), 3 (2), 5 (3)% La³⁺.

3.75 eV — для пленки, содержащей 3% La³⁺ и 4.32 eV — для пленки, содержащей 5% La³⁺. Для чистого диоксида олова ширина запрещенной зоны равна 3.6 eV, а для оксида лантана — 4.3 eV [10]. Последнее говорит о значительном влиянии небольших концентраций лантана на оптические свойства комопозитных пленок La₂O₃-SnO₂.

После термообработки на пленки методом вакуумного термического испарения была нанесена контактная металлизация V-Ni толщиной 200 nm. По методике, описанной в [11], была измерена температурная зависимость электрической проводимости (G) и вольт-амперных характеристик (BAX) полученных структур. BAX La-SnO₂ пленок при температурах выше комнатной носил линейный характер, что говорит о невыпрямляющем характере контактной металлизации. Из исследований температурных зависимостей электрической проводимости были рассчитаны значения энергии активации в двух температурных диапазонах 30–140°С и 140–230°С. Энергию активации проводимости (E_a) оценивали по уравнению Аррениуса: $G = G_0 \cdot \exp(-E_a/k \cdot T)$, где E_a — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана, а G_0 — коэффициент, учитывающий объемную проводимость материала. Для образцов, содержащих 1, 3 и 5% La³⁺ в SnO₂ значения E_a в диапазоне температур 30–140°C составили 0.14; 0.09; 0.07 eV соответственно, а в диапазоне температур 140–300°C E_a составила 0.44; 0.87; 0.84 eV, соответственно (рис. 3).

Показано, что в диапазоне $30-140^{\circ}$ С с увеличением содержания La³⁺ в пленках происходит снижение температурной зависимости электрической проводимости. Это объясняется связыванием кислородных вакансий ионами La³⁺. При температурах выше 140°С для пленки, содержащей 1% La³⁺, энергия активации равна 0.44 eV, что близко к значениям залегания в запрещенной зоне SnO₂ энергетического уровня, соответствующего кислородным вакансиям. Однако, для пленок, содержащих 3



Рис. 3. Зависимости логарифма сопротивления пленок SnO₂, модифицированного 1 (1), 3 (2), 5 (3)% La^{3+} от температуры.

и 5% La³⁺ величины энергии активации болыше почти в два раза и равны 0.87 и 0.84 eV, соответственно. Это может быть связано, с одной стороны с появлением в запрещенной зоне SnO₂ глубоких уровней, связанных с ионизацией адсорбированного кислорода, а с другой стороны, с образованием нанокристаллитов La₂O₃.

3. Заключение

Все полученные пленки SnO_2 , содержащие La^{3+} , однородны, сформированы кристаллитами с размером 21-24 nm, имеют пропускание более 85% в диапазоне 325-1000 nm. Введение 1-3% La³⁺ приводит к более резкому снижению температурной зависимости электрической проводимости, что делает возможным их использование в качестве газочувствительных слоев сенсоров газов. Наибольшими значениями энергии активации, параметров шероховатости и поверхностного потенциала обладает пленка диоксида олова с содержанием 3% La³⁺. Последнее может быть связано с образованием композитной структуры пленки, что ранее наблюдалось в работах [12,13]. Определение края оптического поглощения показало, что повышение концентрации La³⁺ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны с 3.55 до 4.32 eV.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00203, https://rscf.ru/project/24-29-00203/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Информация о вкладе авторов:

В.В. Петров — концептуализация, анализ данных, финансирование, редактирование текста статьи; Г.В. Толстяк — синтез материалов, написание текста статьи, РФА, оптические свойства, электрофизические измерения; И.А. Гуляева — измерения АСМ, КЗСМ; А.П. Старникова — электрофизические измерения; Е.М. Баян методология, анализ данных, написание и редактирование текста статьи.

Список литературы

- [1] E.P. Nascimento, H.C. Firmino, G.A. Neves, R.R. Menezes. Ceramics International, **48**, *6*, 7405 (2022).
- [2] M. Kumar, A. Rahman. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 452, 115553 (2024).
- [3] M. Andreev, V. Platonov, D. Filatova, E. Galitskaya, S. Polomoshnov, S. Generalov, A. Nikolaeva, V. Amelichev, O. Zhdaneev, V. Krivetskiy. Sensors, 21, 7297 (2021).

- [4] Q. Bi, Z. Wang, C. Dang, Z. Zhang, J. Xue. J. Alloy Compd., 862, 158033 (2020).
- [5] N. Tammanoon, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, A. Tuantranontf, S. Phanichphant, V. Yordsri, C. Liewhiran. Sensors and Actuators B: Chemical, 262, 245 (2018).
- [6] A. Marsal, A. Cornet, J.R. Morante. Sensors and Actuators B: chemical, 94, 3, 324 (2003).
- [7] D.H. Kim, J.Y. Yoon, H.C. Park, K.H. Kim. Sensors and Actuators B: chemical, 62, 1, 61 (2000).
- [8] K. Abdelkarem, R. Saad, A.M. El Sayed et al. Scientific Reports, 13, 18398 (2023).
- [9] M.G. Volkova, E.M. Bayan, V.V. Petrov, I.A. Gulyaeva, A.V. Chernyshev. Functional Materials Letters, 15, 5, 2251041 (2022).
- [10] M. Kumar, A. Rahman. J. Inst. Eng. India Ser. E, 104, 95 (2023).
- [11] M.G. Volkova, V.Yu. Storozhenko, I.A. Gulyaeva, A.P. Starnikova, V.V. Petrov, E.M. Bayan. Materials Today: Proceedings, 52, 187 (2022).
- [12] V.V. Petrov, A.P. Ivanishcheva, M.G. Volkova, V.Y. Storozhenko, I.A. Gulyaeva, A.P. Starnikova, I.V. Pankov, V.A. Volochaev, S.A. Khubezhov, E.M. Bayan. Nanomaterials, 12, 2025 (2022).
- [13] I.A. Gulyaeva, A.P. Ivanishcheva, M.G. Volkova, E.M. Bayan, V.V. Petrov. St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics, 15, 3.3, 265 (2022).

Редактор К.В. Емцев