

## Оптические и электрофизические свойства пленок $\text{La-SnO}_2$

© А.П. Старникова<sup>1</sup>, В.В. Петров<sup>1</sup>, Г.В. Толстяк<sup>2</sup>, И.А. Гуляева<sup>1</sup>, Е.М. Баян<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: starnikova@sfned.ru; vvpetrov@sfned.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%  $\text{La}^{3+}$ , полученных методом окислительного пиролиза. Пленки оптически прозрачны, однородны, сформированы кристаллитами размером 21–24 nm. Пленка  $\text{SnO}_2$  с 3%  $\text{La}^{3+}$  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 *n*-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 *4f* электронным подуровнем [2]. Композитные пленки на основе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  многофункциональны и представляют интерес для использования в сенсорах газа [3] и других областях [4]. Включение 2 wt%  $\text{La}^{3+}$  приводит к увеличению чувствительности пленки  $\text{SnO}_2$  в 9 раз к ацетону и уменьшению времени отклика до 2.8 с при рабочей температуре 350°C [5]. Получены сенсоры на основе  $\text{La-SnO}_2$  и  $\text{La-ZnO}$ , чувствительные к  $\text{CO}_2$  с концентрациями не ниже 500 ppm в широком диапазоне влажности [6,7]. Легирование ионами  $\text{La}^{3+}$  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  $\text{SnO}_2$ , модифицированных 1, 3 и 5 mol.% ионов  $\text{La}^{3+}$ , которые были синтезированы методом окислительного пиролиза.

### 2. Результаты и обсуждение

В качестве исходных веществ для получения пленок чистого и модифицированного ионами  $\text{La}^{3+}$   $\text{SnO}_2$ , использовали  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , соляную и абиетиную кислоты. Синтез проводили методом окислительного пиролиза на подложках из поликора, стекла

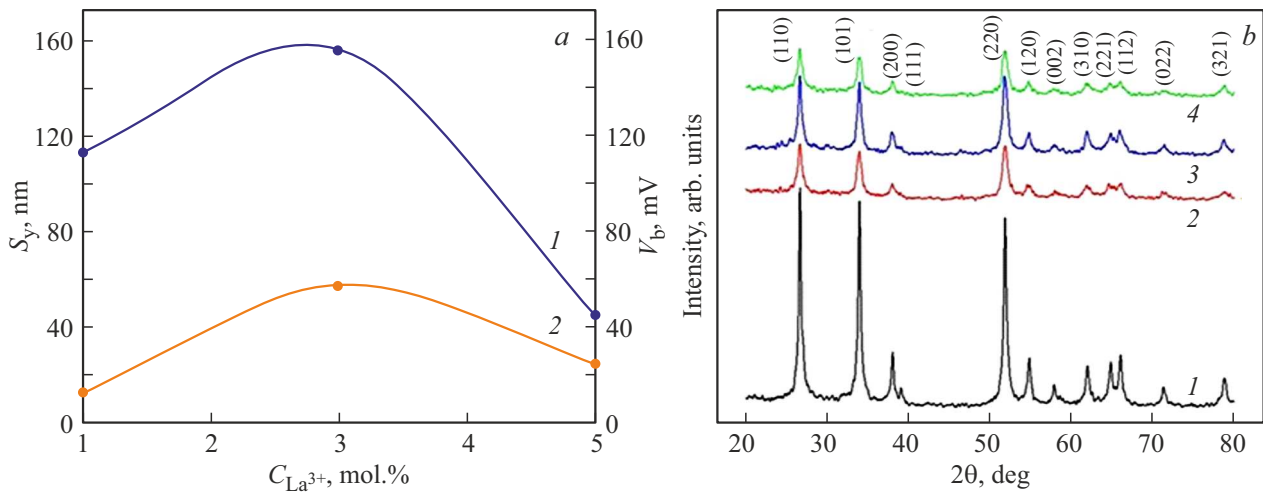
и кремния при прокаливании 2 h при 600°C по ранее описанной методике [9].

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

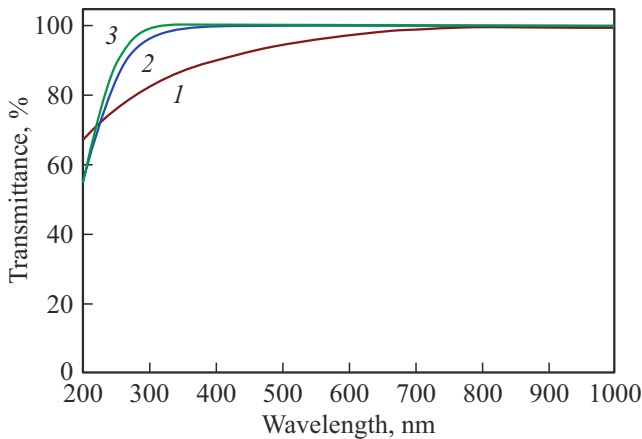
Показано, что пленки  $\text{SnO}_2$  с содержанием 3%  $\text{La}^{3+}$  имеют максимальную шероховатость с перепадом высот ( $S_y$ ), достигающим 150 nm. Это в 1.4–3 раза выше, чем у образцов с другим содержанием  $\text{La}^{3+}$ . Величина  $V_b$  коррелирует с распределением значений  $S_y$ . Максимальную величину  $V_b$ , равную 57.5 mV, также имеет пленка  $\text{SnO}_2$  с содержанием 3%  $\text{La}^{3+}$ . 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%  $\text{La}^{3+}$ , принадлежат тетрагональной кристаллографической фазе  $\text{SnO}_2$ , 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%  $\text{La}^{3+}$ ; более 98% — для пленок, содержащих 3 и 5%  $\text{La}^{3+}$  (рис. 2). Оптические ширины запрещенных зон, полученные по графикам Тауца, составляют 3.55 eV для пленки, содержащей 1%  $\text{La}^{3+}$ ;



**Рис. 1.** Зависимость величин максимального перепада высот (1) и поверхностного потенциала (2) от содержания ионов  $La^{3+}$  в пленках  $SnO_2$  (a) рентгенограммы  $SnO_2$  (1),  $SnO_2$ , модифицированного 1 (2), 3 (3), 5 (4)%  $La^{3+}$  (b).



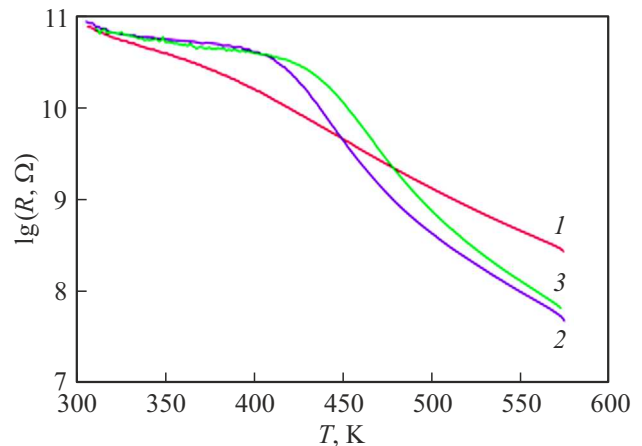
**Рис. 2.** Спектры пропускания пленок  $SnO_2$ , модифицированных 1 (1), 3 (2), 5 (3)%  $La^{3+}$ .

3.75 eV — для пленки, содержащей 3%  $La^{3+}$  и 4.32 eV — для пленки, содержащей 5%  $La^{3+}$ . 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 композитных пленок  $La_2O_3-SnO_2$ .

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 (ВАХ) полученных структур. ВАХ  $La-SnO_2$  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°C и 140–230°C. 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%  $La^{3+}$  в  $SnO_2$  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°C с увеличением содержания  $La^{3+}$  в пленках происходит снижение температурной зависимости электрической проводимости. Это объясняется связыванием кислородных вакансий ионами  $La^{3+}$ . При температурах выше 140°C для пленки, содержащей 1%  $La^{3+}$ , энергия активации равна 0.44 eV, что близко к значениям залегания в запрещенной зоне  $SnO_2$  энергетического уровня, соответствующего кислородным вакансиям. Однако, для пленок, содержащих 3



**Рис. 3.** Зависимости логарифма сопротивления пленок  $SnO_2$ , модифицированного 1 (1), 3 (2), 5 (3)%  $La^{3+}$  от температуры.

и 5%  $\text{La}^{3+}$  величины энергии активации больше 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  $\text{SnO}_2$  глубоких уровней, связанных с ионизацией адсорбированного кислорода, а с другой стороны, с образованием нанокристаллитов  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### 3. Заключение

Все полученные пленки  $\text{SnO}_2$ , содержащие  $\text{La}^{3+}$ , однородны, сформированы кристаллитами с размером 21–24 nm, имеют пропускание более 85% в диапазоне 325–1000 nm. Введение 1–3%  $\text{La}^{3+}$  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%  $\text{La}^{3+}$ . Последнее может быть связано с образованием композитной структуры пленки, что ранее наблюдалось в работах [12,13]. Определение края оптического поглощения показало, что повышение концентрации  $\text{La}^{3+}$  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. Tuantrantong, 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