

Оптические и электрофизические свойства пленок La-SnO_2

© 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, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: starnikova@sfnu.ru; vvpetrov@sfnu.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% La^{3+} , полученных методом окислительного пиролиза. Пленки оптически прозрачны, однородны, сформированы кристаллитами размером 21–24 nm. Пленка SnO_2 с 3% 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% La^{3+} приводит к увеличению чувствительности пленки 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 La-SnO_2 и La-ZnO , чувствительные к CO_2 с концентрациями не ниже 500 ppm в широком диапазоне влажности [6,7]. Легирование ионами 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 SnO_2 , модифицированных 1, 3 и 5 mol.% ионов La^{3+} , которые были синтезированы методом окислительного пиролиза.

2. Результаты и обсуждение

В качестве исходных веществ для получения пленок чистого и модифицированного ионами La^{3+} SnO_2 , использовали $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, соляную и абиеитиновую 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 SnO_2 с содержанием 3% 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 La^{3+} . Величина V_b коррелирует с распределением значений S_y . Максимальную величину V_b , равную 57.5 mV, также имеет пленка SnO_2 с содержанием 3% 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% La^{3+} , принадлежат тетрагональной кристаллографической фазе 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% La^{3+} ; более 98% — для пленок, содержащих 3 и 5% La^{3+} (рис. 2). Оптические ширины запрещенных зон, полученные по графикам Тауца, составляют 3.55 eV для пленки, содержащей 1% La^{3+} ;

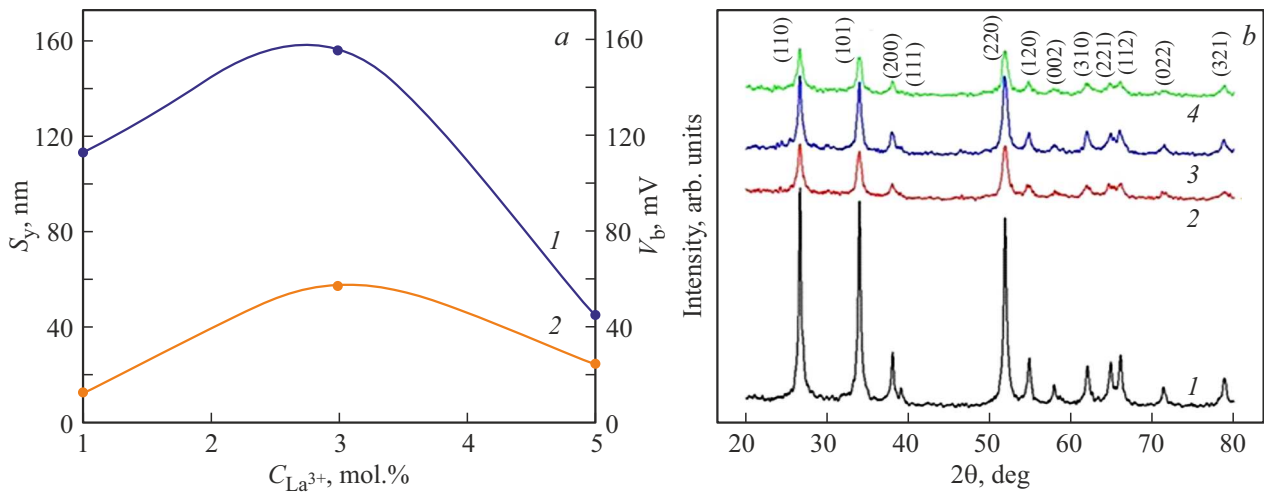


Рис. 1. Зависимость величин максимального перепада высот (1) и поверхностного потенциала (2) от содержания ионов La^{3+} в пленках SnO_2 (a) рентгенограммы SnO_2 (1), SnO_2 , модифицированного 1 (2), 3 (3), 5 (4)% La^{3+} (b).

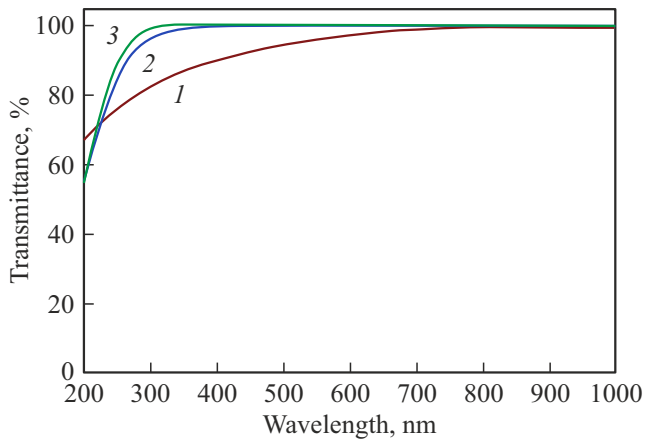


Рис. 2. Спектры пропускания пленок SnO_2 , модифицированных 1 (1), 3 (2), 5 (3)% La^{3+} .

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

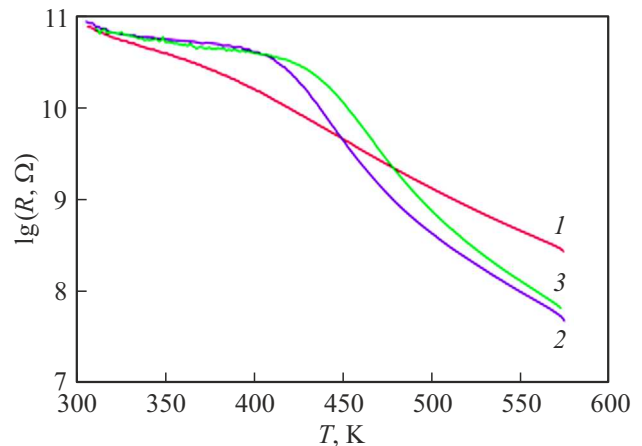


Рис. 3. Зависимости логарифма сопротивления пленок SnO_2 , модифицированного 1 (1), 3 (2), 5 (3)% La^{3+} от температуры.

и 5% 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 SnO_2 глубоких уровней, связанных с ионизацией адсорбированного кислорода, а с другой стороны, с образованием нанокристаллитов La_2O_3 .

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% 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% 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 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