

## Свойства пленок $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$ , полученных золь-гель методом

© В.В. Малютина-Бронская<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>2</sup>, В.В. Сидский<sup>2</sup>, В.Е. Федоров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Государственное научно-практическое объединение  
„Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника“ Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,  
246019 Гомель, Республика Беларусь

<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: v\_malyutina@rambler.ru

(Получена 26 июля 2016 г. Принята к печати 27 июля 2016 г.)

В процессе выполнения данной работы на поверхностях монокристаллического кремния и стекла синтезированы золь-гель методом поликристаллические и однофазные пленки  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$ , на основе различных типов растворителей. Из анализа электрофизических измерений (вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики) следует, что пленки  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  обладают фоточувствительными свойствами. Введение ионов редкоземельного металла  $\text{Er}^{3+}$  в пленки оксида цинка проявляется в появлении фоточувствительности вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик на излучение в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. Полученные результаты данной работы показывают, что пленки  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$ , синтезированные золь-гель методом, могут быть использованы в оптоэлектронных приборах и, в частности, для создания активных слоев солнечных элементов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44217.8300

### 1. Введение

Полупроводниковым материалам на основе оксида цинка  $\text{ZnO}$  в последнее время уделяют повышенное внимание. Данные материалы могут найти применение в фотополупроводниковых и акустооптических приборах, поскольку обладают большой энергией связи экситонов, пьезоэлектрическими свойствами, высоким пропусканием в видимом диапазоне длин волн [1–3]. В настоящее время отмечено значительное увеличение интереса к исследованию структуры, оптических и электрических свойств легированных пленок  $\text{ZnO}$ . Легирование  $\text{ZnO}$  различными элементами позволяет направленно изменять функциональные свойства пленок — оптические [3,4], транспортные [3,5] и другие.

Для получения пленочных структур используются различные виды напыления, молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из газовой фазы, золь-гель метод [6–11]. Золь-гель метод получения пленок  $\text{ZnO}$  имеет такие преимущества, как простота оборудования, возможность контроля стехиометричности пленки, низкая стоимость, гибкость технологии, ее экологическая безопасность. При синтезе пленок на основе оксида цинка золь-гель методом появляется возможность управления оптическими и электрофизическими свойствами наноструктурированных тонких пленок [11,12].

Дополнительное введение ионов алюминия в пленку  $\text{ZnO}$  позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны полупроводника и соответственно увеличить его проводящие свойства [13]. Активация пленки  $\text{ZnO}$  ионами редкоземельных элементов ( $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{RE}^{3+}$ ) придает ей новые свойства, в частности, за счет расширения области поглощения в ИК диапазоне. Интеграция  $\text{ZnO}$  с

$\text{Si}$  может открыть возможности реального совмещения уникальных функциональных способностей этих материалов при создании фотопреобразователей на кремниевых подложках [14].

В данной работе исследовались структурные, оптические и электрофизические свойства образцов пленок  $\text{ZnO}$ , легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$ ). Так как данный редкоземельный металл проявляет люминесцирующие свойства в ИК-области спектра, он перспективен для люминофоров, используемых в солнечных элементах.

### 2. Эксперимент

Для получения золь-гель методом слоев на основе пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{RE}^{3+}$  за основу был взят метод центрифугирования. Химический состав золя подобран экспериментальным путем. Пленки синтезировались на основе изопропилового спирта с содержанием 1.5 ат% нитрата алюминия и 1 ат%  $\text{Er}^{3+}$ . Пленкообразующий раствор готовился из ацетата цинка, который заливался абсолютным изопропиловым спиртом, диметилформамидом или 2-метоксиэтанолом и перемешивался. После нанесения золя на поверхность пластин (стекла, монокристаллического кремния) образцы помещались в термостат, где нагревались пошагово с интервалом 20°C до температуры 350°C, с выдержкой при каждой температуре в течение 10 мин. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения нужной толщины. На последней стадии подложки помещались в термостат и нагревались пошагово с интервалом 20°C до 550°C.

Измерение спектров пропускания проведено на спектрофотометре PV 1251С. Морфология поверхности анализировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ — установка JEOL 6400) и методом атомно-силовой микроскопии (АСМ — SOLVER Pro 47-PRO). Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) при частотах 1 кГц, 100 кГц и 1 МГц, а также вольт-амперных характеристик (ВАХ) производились на измерителе иммитанса E7-20 при комнатной температуре. Измерения ВАХ и ВФХ проводились как в темноте, так и при освещении лампой накаливания и ИК-источником. Спектр ИК-источника, полученный с помощью спектрометра SDH-IV, показал, что данная лампа излучает в ближнем ИК диапазоне от 1.1 до 1.6 мкм.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено характерное СЭМ-изображение пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ , полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния на основе изопропилового спирта. Подобные изображения были получены для пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$  на основе 2-метоксиэтанола и на основе диметилформамида. Данные пленки характеризуются однородной мелкозернистой микроструктурой и толщина пленок составляет  $100 \pm 6$  нм. В таблице представлена статистика зерен, полученная на основе АСМ-изображений на поверхности пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ , полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния на основе различных растворителей. Как видно из таблицы, использование различных растворителей влияет на образования частиц на поверхности пленок. При использовании в качестве растворителя изопропилового спирта средний размер зерен на поверхности пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$  составляет около 19 нм и шероховатость 4.3 нм, а при использовании 2-метоксиэтанола и диметилформамида размер зерен и шероховатость пленок увеличиваются.

На рис. 2 представлены спектры пропускания образцов пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ . Можно выделить две области: в первой области  $\lambda < 400$  нм энергия квантов

падающего излучения больше, чем ширина запрещенной зоны  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ , поглощение света резко увеличивается. Вторая область лежит в интервале длин волн ( $400 \text{ нм} < \lambda < 1000 \text{ нм}$ ). Здесь энергия падающих фотонов низкая, в результате пленка  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$  практически прозрачна для этого диапазона длин волн и соответственно поглощение света минимально.

Характеристика	$\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$		
	1	2	3
Число зерен	495	291	406
Шероховатость, $R_a$ , нм	4.3	13.1	6.5
Средний размер зерна, нм	19.3	51.5	24.6

Примечание. 1 — на основе изопропилового спирта; 2 — на основе 2-метоксиэтанола; 3 — на основе диметилформамида.

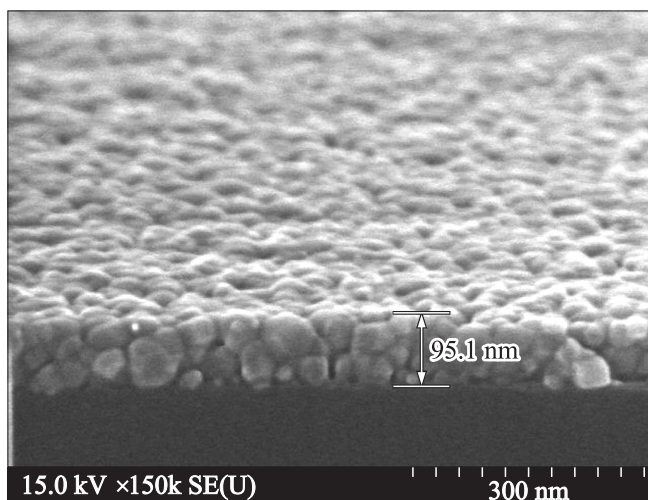


Рис. 1. СЭМ-изображения пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ , полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния на основе изопропилового спирта.

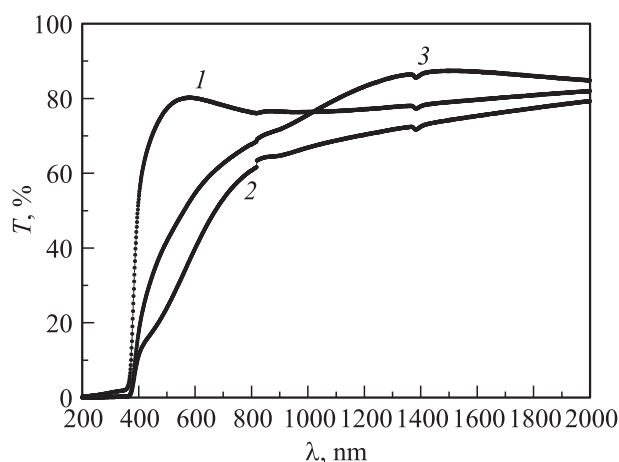
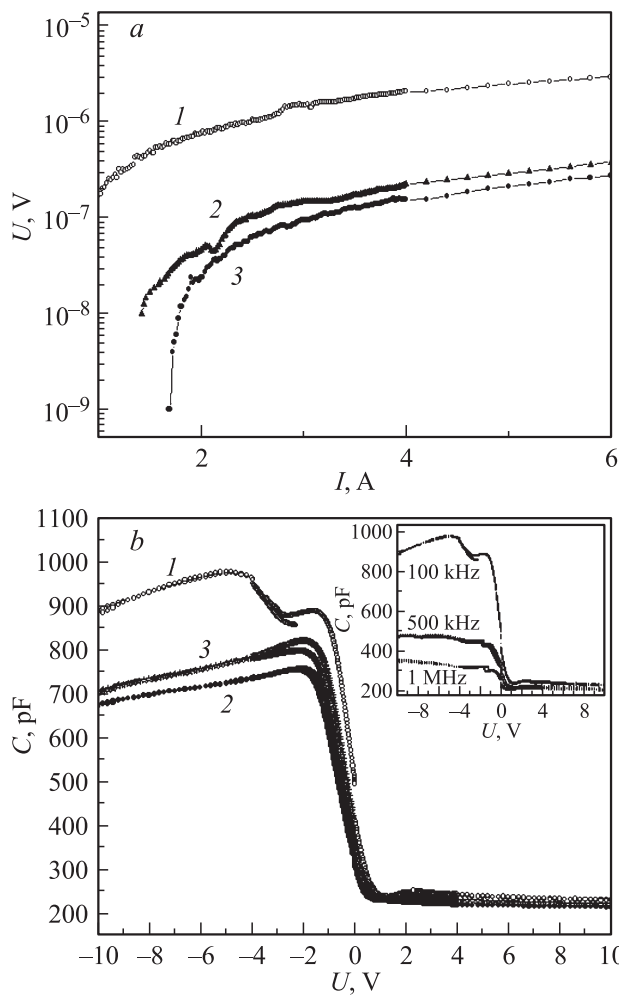


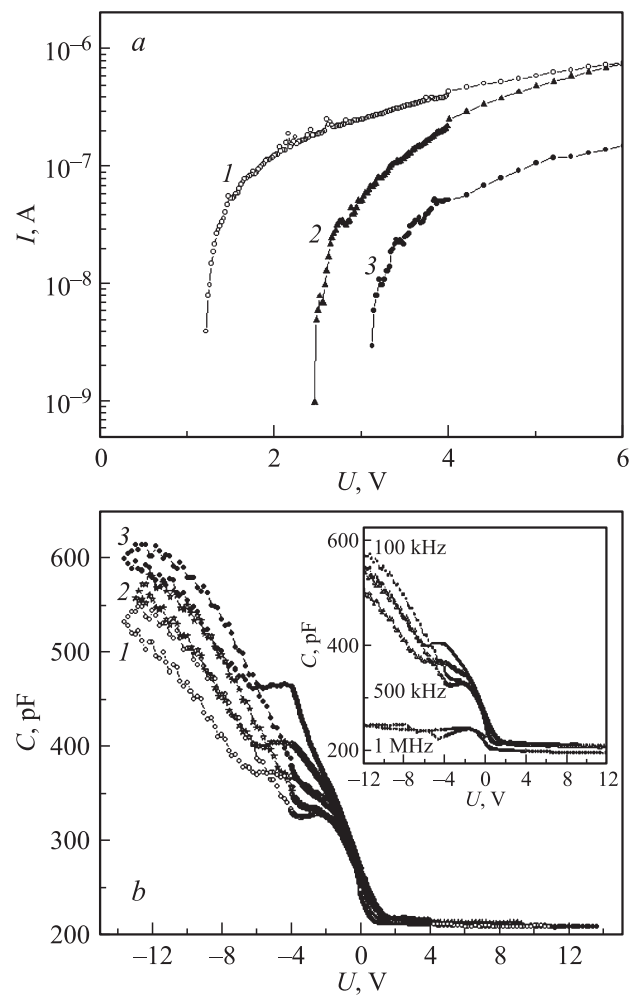
Рис. 2. Спектры пропускания образцов пленок  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ : 1 — пленки на основе изопропилового спирта, 2 — пленки на основе 2-метоксиэтанола, 3 — пленки на основе диметилформамида.

падающего излучения больше, чем ширина запрещенной зоны  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$ , поглощение света резко увеличивается. Вторая область лежит в интервале длин волн ( $400 \text{ нм} < \lambda < 1000 \text{ нм}$ ). Здесь энергия падающих фотонов низкая, в результате пленка  $\text{ZnO:Al:Er}^{3+}$  практически прозрачна для этого диапазона длин волн и соответственно поглощение света минимально.

Для пленок на основе изопропилового спирта, имеющих наименьший размер частиц, коэффициент пропускания составляет порядка 75% практически на всем спектральном диапазоне от 400 до 2000 нм. Большой размер зерен приводит к ухудшению коэффициента пропускания до 60–70%, как это можно наблюдать для пленок на основе 2-метоксиэтанола. Однако для пленок на основе диметилформамида, где размер зерна



**Рис. 3.** ВАХ (а) и ВФХ (b) пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  на основе изопропилового спирта, измеренные при различных условиях освещения: темновая (1), ИК-источник (2), лампа накаливания мощностью 100 Вт (3).



**Рис. 4.** ВАХ (а) и ВФХ (b) пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  на основе 2-метоксиэтанола, измеренные при различных условиях освещения: темновая (1), ИК-источник (2), лампа накаливания мощностью 100 Вт (3).

имеет среднее значение, в диапазоне от 1000 до 2000 нм наблюдается даже увеличение коэффициента пропускания до 80–85%. Таким образом, уплотнение пленки за счет уменьшения размера зерна приводит к улучшению оптических свойств пленок.

На рис. 3, 4 представлены характерные ВАХ и ВФХ пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  на кремнии, полученные на основе изопропилового спирта и на основе 2-метоксиэтанола. Для пленок на основе диметилформамида получены аналогичные результаты.

На рис. 3, а и 4, а представлены ВАХ для пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  на основе изопропилового спирта и на основе 2-метоксиэтанола соответственно. Как видно из зависимостей, фоточувствительность проявляется для всех пленок. Максимальная чувствительность к ИК-излучению проявилась на пленках  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  на основе 2-метоксиэтанола. Для всех пленок характерно смещение ВАХ при изменении длины волны источника освещения. С ростом размера зерна пленок

$\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  происходит уменьшение фоточувствительности к видимому и ИК-излучению. Для не легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  пленок  $\text{ZnO}$  фоточувствительность к ИК-излучению не наблюдалась.

Оксиды металлов, в частности  $\text{ZnO}$ , в зависимости от степени отклонения от стехиометрии могут отличаться электронной проводимостью и проявлять как полупроводниковые, так и диэлектрические электрофизические свойства, в частности зависимость емкости от напряжения. Для полупроводников емкость является нелинейным элементом и в этом случае наблюдалась бы ВФХ, характерная для  $p-n$ -перехода. На рис. 3, б и 4, б показаны типичные высокочастотные ВФХ МОП-структур, на которых четко прослеживаются области обогащения, обеднения и инверсии. Как видно из рисунков, в области обогащения ВФХ не наблюдается плато, характерное для диэлектриков. Наличие спада емкости в области обогащения ВЧ ВФХ может быть обусловлено тем, что электрические свойства оксидов металлов в значи-

тельной степени определяются дефектностью кристаллической решетки, а также наличием поверхностной и межзеренной электропроводностей, обуславливающих прохождение тока через окисел. В области модуляции емкости на ВФХ пленок оксида цинка, легированных  $\text{Er}^{3+}$ , на кремнии наблюдаются максимумы при напряжениях  $-2\text{В}$  и  $+2\text{В}$ . Величина максимума уменьшается с увеличением частоты и увеличивается с увеличением освещенности. Было замечено, что с ростом среднего размера зерна пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  происходит уширение максимума по напряжению, увеличение наклона ВФХ в области обеднения и уменьшение фоточувствительности к видимому и ИК-излучению в области обогащения ВФХ. Для всех исследуемых структур было отмечено, что максимальная фоточувствительность емкости обогащения ВФХ проявляется на характеристиках, измеренных на частоте  $100\text{ кГц}$ . С увеличением частоты тестирующего сигнала фоточувствительность емкости обогащения падает.

Трехвалентные примеси приводят к появлению в запрещенной зоне примесных энергетических уровней, не занятых электронами, — уровней прилипания, приводящих к наличию особенностей ВФХ в виде максимума. Особенности на ВФХ исследуемых структур могут быть обусловлены размытием уровня прилипания или наличием различных групп уровней прилипания с размытым спектром по энергии, вызванных введением легирующей примеси  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . При синтезе образцов с использованием золь-гель технологии трехзарядные редкоземельные ионы образуют в кристаллической решетке нанокристаллического оксида цинка определенный тип регулярных оптических центров с характерным для данного иона спектром. Известно, что ионы редкоземельных металлов могут занимать положение примеси, расположенной на границе зерен  $\text{ZnO}$  [15]. Также присутствие вакансий ионизированного кислорода  $V_{\text{O}}$  увеличивает вероятность наличия ионов  $\text{Er}^{3+}$  в качестве примеси замещения в комплексе  $V_{\text{O}}-\text{Er}^{3+}$ .

Процесс возбуждения ионов эрбия с передачей энергии вне зависимости от его положения может быть реализован с переносом заряда с различной интенсивностью излучения. В таких пленках, вследствие малой концентрации примеси порядка 1%, интенсивность внутрицентровых переходов мала и с большей вероятностью будет определяться концентрацией ловушек  $V_{\text{O}}$  (комплекс  $V_{\text{O}}-\text{Er}^{3+}$ ). При внутрицентровых переходах процесс поглощения света не приводит к изменению электропроводности кристалла, поэтому можно говорить о том, что основной вклад в фоточувствительность вносит примесное поглощение, которое используется в фотоприемниках для расширения спектральной характеристики в длинноволновую область. Учитывая то, что нелегированный оксид цинка чувствителен к излучениям в видимом диапазоне длин волн, наличие примеси  $\text{Er}^{3+}$  объясняет фоточувствительность ВФХ пленок  $\text{ZnO}$  к ИК-излучению.

Таким образом, структура пленки, характеризующаяся дефектностью кристаллической решетки (средним размером зерна), определяет концентрацию и распределение в запрещенной зоне примесных энергетических уровней и соответственно параметры фоточувствительности пленок  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$ .

#### 4. Заключение

В процессе выполнения данной работы на поверхностях монокристаллического кремния и стекла с использованием различных типов растворителей были синтезированы золь-гель методом пленки  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  толщиной  $100 \pm 6\text{ нм}$ . Данные пленки характеризуются однородной мелкозернистой микроструктурой с размерами зерен 19, 52 и 25 нм для пленок, полученных на основе изопропилового спирта, 2-метоксиэтанола и диметилформамида соответственно.

В интервале длин волн от 400 до 1000 нм энергия падающих фотонов низкая, в результате пленка  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  практически прозрачна для этого диапазона длин волн и пропускание составляет от 60 до 80%.

Из анализа электрофизических характеристик (ВАХ, ВФХ) следует, что синтезированные легированные  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$  пленки обладают фоточувствительными свойствами. Введение ионов редкоземельного элемента  $\text{Er}^{3+}$  в пленки оксида цинка проявляется на появлении фоточувствительности ВАХ и ВФХ на излучение в видимом и ИК диапазонах длин волн.

Таким образом, полученные результаты показывают, что пленки  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Er}^{3+}$ , полученные золь-гель методом, могут быть использованы в оптоэлектронных приборах, в частности для создания активных слоев солнечных элементов.

Данное исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 15-32-50848).

#### Список литературы

- [1] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. ФТП, **37**, 1025 (2003).
- [2] S. Jain, A. Mansingh. J. Phys. D: Appl. Phys., **25**, 1116 (1992).
- [3] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshnikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. J. Appl. Phys., **98**, 041301 (2005).
- [4] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов. ФТП, **37**, 275 (2003).
- [5] J.M. Bian, X.M. Li, X.D. Gao, W.D. Yu, L.D. Chen. Appl. Phys. Lett., **84**, 541 (2004).
- [6] I. Nkrumah, F.K. Ampong, B. Kwakye-Awuah, R.K. Nkum, F. Boaky. Int. J. Res. Engin. Technol., **2**, 809 (2013).
- [7] J.B. Franklin, B. Zou, P. Petrov, D.W. McComb, M.P. Ryan, M.A. Mc Lachlan. J. Mater. Chem., **21**, 8178 (2011).
- [8] M.G. Faraj, K. Ibrahim. Int. J. Polymer Sci., **2011**, 302843 (2011).
- [9] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne. Superlat. Microstruct., **42**, 89 (2007).

- [10] N.A. Suvorova, I.O. Usov, L. Stan, R.F. De Paula, A.M. Dattelbaum, Q.X. Jia, A.A. Suvorova. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 141911 (2008).
- [11] В.В. Сидский, А.В. Семченко, И.Ю. Осипова, Е.П. Зарещкая, В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский, В.В. Малютина-Бронская. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **12**, 65 (2014).
- [12] L. Znaidi. *Mater. Sci. Engin. B*, **174**, 18 (2010).
- [13] X.-T. Nao, L.-W. Tan, K.-S. Ong, F. Zhu. *J. Cryst. Growth*, **287**, 44 (2006).
- [14] В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова, А.М. Поликанин, А.В. Мудрый, А.В. Семченко, В.В. Сидский. *Пробл. физики, математики и техники*, **13**, 26 (2012).
- [15] S. Soumahoro, G. Schmerber, D. Danayar, S. Colis, M. Abd-Lefdie, N. Nassanain, A. Berrada, D.-H. Hiller, A. Slaouri. *J. Appl. Phys.* **109**, 033708 (2011).

Редактор А.Н. Смирнов

## Properties of the ZnO :Er<sup>3+</sup> thin films obtained by the sol-gel method

V.V. Malyutina-Bronskaya<sup>1</sup>, A.V. Semchenko<sup>2</sup>,  
V.V. Sidsky<sup>2</sup>, V.E. Fedorov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> State Scientific and Production Amalgamation  
„Optics, optoelectronics and laser technology“,  
220072 Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Fracisk Skorina Gomel State University,  
246019 Gomel, Belarus

<sup>3</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** In the process of realization of this work, polycrystal and single-phase ZnO:Al:Er<sup>3+</sup> thin films have been synthesized by sol-gel method being based on various solvent types, on the surface of the single-crystal silicon and glass. It follows from the analysis of electrical–physical measurements (current–voltage characteristics, capacitance-voltage characteristics), that the ZnO:Al:Er<sup>3+</sup> films obtain photoresistive properties. The introduction of the Er<sup>3+</sup> rare-earth ions in the zinc oxide thin films is realized in the occurrence of the current-voltage characteristics and capacitance-voltage characteristics photoresistive properties to the irradiation in the visible and infrared wavelength ranges. The obtained results of the present work show, that the ZnO:Al:Er<sup>3+</sup> thin films synthesized by the sol-gel method could be used in the optoelectronic devices, and in particular for a creation of active layers of solar cells.