

ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК ДВООКИСУ ОЛОВА

Проведено електрофізичні та оптичні дослідження плівок наноструктурованого двоокису олова, отриманих з використанням полімерних матеріалів золь-гель методом. Виявлена люмінесценція у видимій області (577 нм і 642 нм), що не спостерігалася іншими авторами. У результаті термічної обробки у наноплівці двоокису олова відбувається зміна механізму люмінесценції. При дослідженні температурних залежностей темного струму виявлено зміну нахилу із 0,98 до 0,36 eV, що може говорити про структурну перебудову досліджуваних плівок. Помічено чутливість плівок до вологи.

Nanostructured tin dioxide films obtained with the help of polymer materials by sol-gel method were investigated. Their electrophysical and optical properties were studied. Luminescence in the visual region of 577 nm and 642 nm was established, which did other authors not report. The luminescent mechanism changes in the tin dioxide films during their thermal treatment. At the investigations of the dark current temperature dependence the curve inclination was registered from 0,98 eV to 0,36 eV, which may witness the structure transformations in the films. The adsorptive sensitivity of the films to water is noticed.

Вступ

Сучасний рівень розвитку електронної промисловості потребує наявності широкого спектра матеріалів з новими фізичними та хімічними властивостями, що забезпечується використанням нанорозмірних матеріалів. Двоокис олова давно використовується в електроніці як матеріал адсорбційно-чутливих елементів газових сенсорів, світлопропускаючих контактних та бар'єрних шарів для фотоелементів. Властивості цього матеріалу значно залежать від технології отримання і вмісту домішок [1]. Тому ґрунтовною проблемою отримання напівпровідникових шарів є їх хімічна чистота та відтворюваність властивостей. У даній роботі описана техніка отримання пористих наноструктурованих плівок двоокису олова і низка їх електрофізичних та оптичних властивостей.

Прозорі плівки наноструктурованого двоокису олова отримані з використанням полімерних матеріалів золь-гель методом. Методика отримання плівок складалася з декількох етапів: виготовлення золя полімерного матеріалу у розчиннику, введення в нього олововмісної сполуки, нанесення створеного гелю на підкладку та подальший відпал у муфельній печі. Температура і час від-

палу добиралися з урахуванням температури і часу розкладу полімерного матеріалу. Після повного видалення, внаслідок відпалу, продуктів розпаду полімеру і доокислення плівки утворювались тонкі шари двоокису олова з розвиненою структурою у наномасштабі, що підтвердилося електронно-мікроскопічними дослідженнями. Плівки мали різний ступінь прозорості (від молочно-білих до повністю прозорих) та різні адгезивні властивості. Ці властивості залежали від використання різних розчинників (вода, спирт, ацетон), полімерних матеріалів (полівініловий спирт, целюлоза, поліметилматакрилат та ін.), а також олововмісних наповнювачів. В результаті запропоновано метод отримання прозорих тонких плівок SnO₂, що мають добрі адгезивні властивості.

Для отримання таких плівок використано золь на основі полівінілацетату, який виготовлявся так: ПВА очищувався 25% розчином аміаку NH₄OH, тричі промивався дистильованою водою, після чого відокремлювався від води за допомогою осушувача CaCl₂, полімеризувався за допомогою 1% розчину пероксиду бензоїлу і подрібнювався. Потім ПВА вводився у розчинник (ацетон) при кімнатній температурі. Після ретельного пере-

мішування утворювалася гелеподібна структура. У цей гель додавався розчин порошку ацетил-ацетонату олова $\text{Sn}(\text{AcAc})_4$ в ацетоні.

Скляні підкладки очищувалися у 10% розчині біхромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з 98% розчином сірчаної кислоти H_2SO_4 , після чого промивалися дистильованою водою і протягом 10–15 хвилин витримувалися у 5% розчині плавикової кислоти HF , що видаляє верхній шар скла. Після триразового промивання дистильованою водою підкладка сушилася при 80°C . На скляну підкладку за допомогою мікропіпетки наносився один шар плівки, який потім витримувався протягом 5 хвилин на відкритому повітрі для випаровування ацетону. Потім проводився відпал у муфельній печі при температурі 500°C протягом трьох годин. Полімер, що входить до складу гелю, при цьому розкладався, а продукти розпаду випаровувалися. Сформована полімером структура повторюється неорганічними матеріалами, що залишилися, зокрема двоокисом олова.

Зразками для дослідження електрофізичних та оптичних властивостей були обрані плівки SnO_2 , отримані із застосуванням гелю, який є 0,1% розчином ПВА в ацетоні, та ацетілацетонатом олова ($\text{Sn}(\text{AcAc})_4$) (металоорганічна сполука, що дозволяє одержувати металеві й оксидні частинки нанорозміру при розкладанні).

Експериментальні результати

Для з'ясування характеру електронних процесів проведені дослідження температурних залежностей струму (рис. 1). Матеріалом для контактів вибрано індій, що забезпечує омичність контакту.

Температурні залежності темного струму (ТЗТС) вимірювалися безпосередньо після одер-

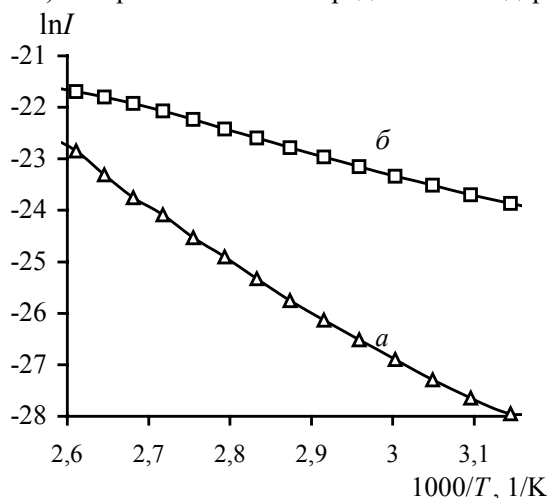


Рис. 1. Температурні залежності темного струму

жання зразків. Енергія активації ТЗТС свіже-виготовлених шарів SnO_2 в області температур $40\text{--}100^\circ\text{C}$ складає 0,98 еВ (рис. 1а). Після першого вимірювання ТЗТС ця енергія змінюється величиною 0,36 еВ (рис. 1б).

Отримані значення енергії активації значно перевищують значення енергії активації з центрів, характерних для SnO_2 . Така відмінність свідчить, що температура стимулює інші процеси, у результаті яких у зоні провідності з'являється значна кількість носіїв, що забезпечують збільшення провідності зразка на три порядки. Оскільки при повторних вимірах ТЗТС не спостерігалася зміни струму на три порядки, можна говорити про необоротність фізичних процесів, що однократно дали значний внесок у провідність. Можливо, в досліджуваних шарах з ростом температури відбувається необоротна структурна перебудова, в результаті якої спостерігається викид електронів у зону провідності. Як правило шари SnO_2 є не стехіометричними і мають недостачу кисню [2], тому внаслідок хемосорбції під час прогріву кисень може занурюватися у плівку на місця кисневих вакансій – вивільнені електрони і дають внесок у провідність.

Шари SnO_2 , отримані з використанням ПВА, тестувалися на чутливість до вологи при кімнатній температурі. Електричний опір свіжевиготовлених плівок складав 3–10 МОм. При контакті з вологим повітрям протягом 20 с опір падав майже у три рази, а потім поступово протягом 30–50 хвилин відновлювалося до вихідного значення. Кінетичні зміни опору в присутності вологи наведено на рис. 2. З наведеної залежності опору від часу видно, що при кімнатній температурі плівки виявляють помітну чутливість до вологи і досить швидко відновлюються, що свідчить про стійкість плівки до вологи.

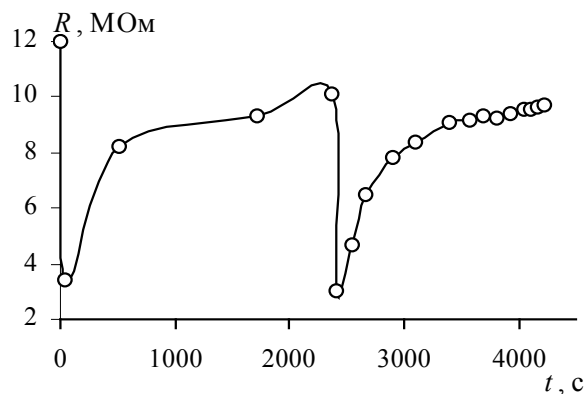


Рис. 2. Кінетика зміни опору після впливу вологи

Досліджувані шари, отримані на скляних підкладках, були оптично прозорими. Це дало можливість дослідити оптичне пропускання в інтервалі довжин хвиль 300–750 нм за методикою описаною у праці [3], що дозволило оцінити значення ширини забороненої зони плівок, яке становило $E_g=3,75$ еВ (при 330 нм).

Відоме з літератури значення E_g для виродженого SnO_2 складає $\approx 3,5$ еВ [4]. Для плівки SnO_2 з вираженою кристалічною структурою величина E_g складає 3,7 еВ [5]. Відомо [6], що, наприклад, для Si, CdSe має місце збільшення ширини зони зі зменшенням розміру пор чи зерен у наномасштабі. Велика ширина забороненої зони в порівнянні з відомими раніше значеннями також може свідчити про наявність наномасштабної структури у досліджуваних плівках. Відомо також, що для CdSe смуга поглинання наночастинок зміщується в область коротких довжин хвиль при зменшенні їхнього розміру [6].

З метою попереднього виявлення фізико-хімічної природи і виду дефектів в отриманих плівках SnO_2 після їх виготовлення досліджувалися спектри випромінювання. Експеримент проводився за методикою, описаною в [7]. Для збудження люмінесценції використовувався азотний лазер із довжиною хвилі випромінювання 337 нм.

В літературі відсутні відомості, що описують люмінесценцію в SnO_2 . Можливо, це пов'язано з тим, що використані дослідниками зразки SnO_2 застосовувалися як контактні провідні шари і були виродженими напівпровідниками з великою кількістю дефектів. Дефектність структури зумовлювала наявність великої кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації у забороненій зоні [5], що й приводить до відсутності люмінесценції. Результати вимірів люмінесценції при кімнатній температурі на досліджуваних шарах SnO_2 наведені на рис. 3 кривою 1. Як видно, у спектрі випромінювання присутні дві вузькі смуги (напівшириною 0,05 еВ) на 577 нм і 642 нм. Як порівняльний зразок був використаний шар SnO_2 , отриманий раніше методом електрогідродинамічного розпилення рідини (ЕГДРП) (крива 2). У його спектрі також присутні піки на 577 і 642 нм, однак їхня інтенсивність значно слабша. Збіг піків люмінесценції може свідчити про наявність у шарах, отриманих різними методами, центрів однакової природи. Велика інтенсивність випромінювання у випадку плівок SnO_2 , отри-

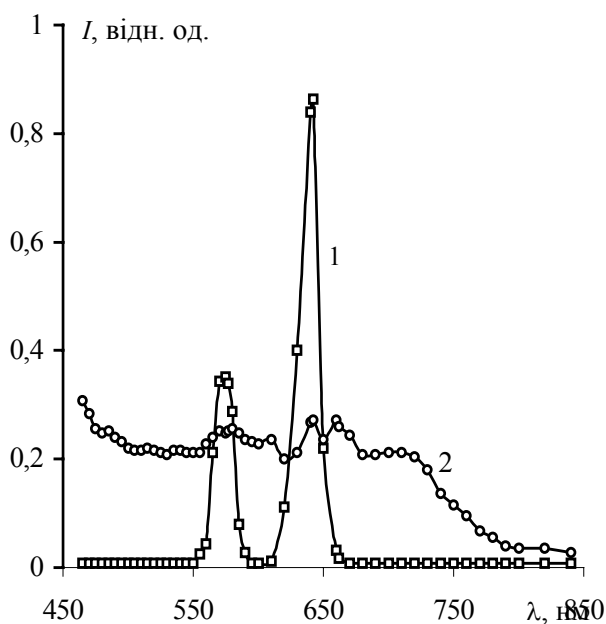


Рис.3. Спектри випромінювання SnO_2 у досліджуваних зразках (1), у зразках, отриманих методом ЕГДРП (2)

маних з використанням полімерних матеріалів, свідчить про більшу кількість центрів випромінювальної рекомбінації. Встановлено [8], що отримана методом ЕГДРП плівка SnO_2 мала велику частку аморфної фази з включеннями металевого Sn.

За даними праці [9] відомо, що металевий Sn має у своєму спектрі смугу 579 нм, характерну для одноразово заряджених атомів. Зіставивши ці факти, можна зробити припущення про відповідність смуги 577 нм у плівках обох типів центрів свічення, які відповідають атомам металевого олова або кластерам цих атомів. Наявність кластерів металу у плівках SnO_2 було встановлено раніше авторами [2], причому відзначався їхній помітний внесок в адсорбційну активність шарів SnO_2 . Однозарядний атом кисню має цілий ряд спектральних смуг в області 645 нм [9].

Після прогріву шару при вимірі ТЗТС була помічена значна зміна нахилу залежності провідності від температури. Подібні різкі зміни, найімовірніше, відбивають зміни в структурі шару. Для перевірки цих припущень і з'ясування характеру процесів, що відбулися, повторно була досліджена фотолюмінесценція шарів, спектр якої наведений на рис. 4.

Як видно з рис. 4, відбулася принципова зміна виду спектра. Якщо спектр фотолюмінесценції вихідних плівок – це дві досить вузькі смуги (577 і 642 нм), то після прогріву спектр став рядом невеликих піків на тлі широкої смуги випроміню-

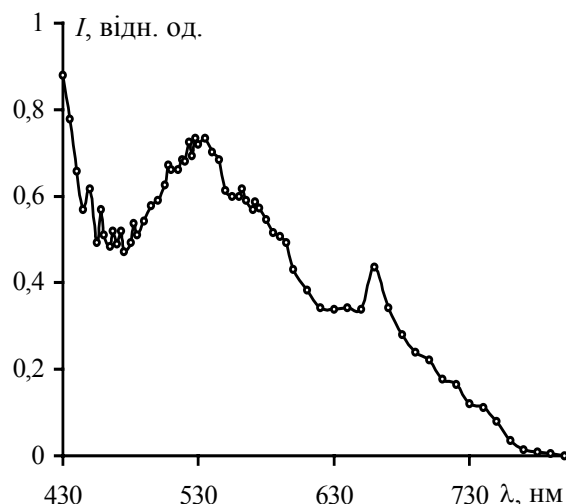


Рис. 4. Спектри випромінювання SnO_2 після прогріву нуювання. У ближній ультрафіолетовій області і на краю видимої зони, найімовірніше, також є випромінювання, хвіст якого помітний на спектрі в області 430–480 нм. Оскільки на хвості крайової люмінесценції локалізовані невеликі піки з відстанню між ними, що відповідає $\sim 0,058$ еВ, можна зробити припущення про зміну характеру люмінесценції з внутрішньо центральної на рекомбінаційну.

Обговорення результатів

З попередніх електронно-мікроскопічних досліджень відомо, що досліджувана плівка пориста й аморфна. Для аморфних напівпровідників характерна наявність великої кількості структурних дефектів, концентрація яких в аморфних напівпровідниках одного порядку з концентрацією власних атомів. Однак очікуваний у такому випадку низький опір зразків не спостерігається. Навпаки, отримані шари високоомніми ($R \sim 10^6$ Ом). Пояснити цей факт можна наявністю досить глибоких потенційних ям, в яких можуть виникати дискретні рівні не домішкової природи [10]. Це можуть бути рівні, які створюються за рахунок випадкового потенційного поля чи структурних дефектів, так звані флуктуаційні рівні. Вони можуть існувати у дискретному вигляді і не розмиватися в зону, тому що утруднені переходи електронів з однієї глибокої ями в іншу. Такий перехід міг би відбутися через тунельний ефект, але для цього центри локалізації повинні бути близькі у просторі і мати відповідні рівні енергії, що малоімовірно. Тому й спостерігається високий опір в отриманих плівках. Нанорозміри пор забезпечують досить велику щільність таких потенційних ям із дискретним розподілом рівнів. Ці потенційні ями можуть

створюватися у нашому випадку кластерами олова чи поверхневими скупченнями кисню [10]. Це припущення підтверджується дослідженнями люмінесценції.

Для зручності аналізу форми смуг світіння зручно експериментальні спектри подавати в координатах $\pm(\ln(I_0/I))^{1/2} \sim E$, де I_0 – інтенсивність свічення при $\nu = \nu_0$. Розподіл $I(h\nu)$ нормовано до одиниці. Як видно з рис. 5, у зазначених координатах спектри добре описуються лінійною залежністю, а отже, можуть бути описані функцією Гаусса. Це дає можливість вважати люмінесценцію на зазначених піках внутрішньо центральною й описати її за допомогою моделі конфігураційних координат [7].

Дослідження спектрів випромінювання плівок після прогріву показало зміну механізму люмінесценції з внутрішньо центральної на рекомбінаційну. Рекомбінація носіїв при цьому відбувається між центрами, розташованими досить близько один від одного. Тобто, найімовірніше, реалізується механізм рекомбінації на донорно-акцепторних парах. Енергетичне положення рівнів центрів світіння залежить від відстані між

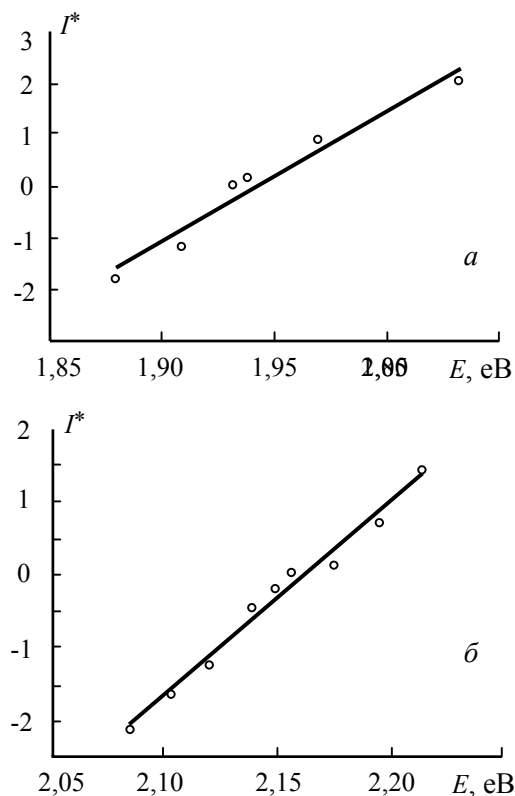


Рис. 5. Перебудовані в координатах $I^* = \pm(\ln(I_0/I))^{1/2} \sim E$ залежності інтенсивності випромінювання від енергії: для піка з енергією 1,93 еВ (642 нм) (а), для піка з енергією 2,15 еВ (577 нм) (б)

компонентами донорно-акцепторної пари, таї з урахуванням малості величини енергії активації донорів E_D визначається рівністю [7]:

$$E_A = E_g - hv + (e^2/\epsilon R),$$

де R – відстань між донором і акцептором у парі.

Якщо врахувати, що енергія випромінювання для даного виду люмінесценції описується залежністю $hv = E_g - (E_D + E_A - (e^2/\epsilon R))$ [7], а енергія збудження люмінесценції 3,7 еВ близька до ширини забороненої зони нашого шару 3,75 еВ, то зазначений механізм люмінесценції цілком може спостерігатися за таких умов. З вимірів температурної залежності темного струму була визначена енергія активації, що склала 0,36 еВ, що відповідає глибині залягання донорів у досліджуваному матеріалі. У такому випадку розрахунок енергії акцепторного центра з рівняння $E_A = E_g - hv + (e^2/\epsilon R)$ дає значення 1,56 еВ, що відповідає глибокому рівню в забороненій зоні. З огляду на структуру наших шарів та істотний вплив розвинутої поверхні, таким глибоким акцептором можна вважати кисень, який адсорбований на поверхні раніше і перейшов зі стану, що відповідав фізичній адсорбції, у стан хемосорбції у результаті прогріву, або він вбудований у структуру плівки SnO_2 внаслідок її попередньої нестехіометричності.

Отже, донорно-акцепторна пара може складатися з близько розташованих атомів Sn і O (кластери), що знаходяться в зміщених щодо положення рівноваги станах внаслідок сильної неупорядкованості структури. Наявність структурних змін, побічно зафіксованих двома видами досліджень, говорить про нестабільність структури плівки, а, отже, про необхідність проведення додаткових досліджень процесів, що відбуваються.

Висновки

У результаті проведених досліджень, за допомогою запропонованої нами методики використання полімерів, можливе одержання нанорозмірних плівок двоокису олова. При вивченні спектрів поглинання була визначена ширина забороненої зони наноструктурованої плівки SnO_2 , що склала 3,75 еВ. На досліджених плівках виявлена люмінесценція у видимій області (577 і 642 нм), що не спостерігалася іншими авторами. У результаті термічної обробки у наноплівці двоокису олова відбувається зміна механізму люмінесценції. Внутрішньо центрова люмінесценція змінюється рекомбінаційною. При дослідженні темпе-

ратурних залежностей темного струму було виявлено зміну нахилу ТЗТС із 0,98 до 0,36 еВ, що може говорити про структурну перебудову досліджуваних плівок. Після впливу вологого повітря на плівку опір її різко падав, але протягом 30 хвилин відновлювався до вихідного рівня, що свідчить про чутливість та стійкість плівок до вологи.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гріневич В.С., Смынтына В.А., Филевская Л.Н. Физико-химический механизм формирования параметров газовых сенсоров на основе оксидных материалов // ЖАХ. – 1990. – №1. – С.1521-1525.
2. Golovanov V., Rantala T., Lantto V., Rehybridization at (110) faces of SnO_2 // Photoelectronics. – 2001. – No.10. – P.80-83.
3. Воронцов В.Ф., Хевениш И., Нанаи Л. Оптические свойства полупроводников. – Одесса: ОНУ, 1980.
4. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. – М.: Наука, 1979.
5. Скорняков Г.П., Суркова Т.П., Соколов В.И., Мартынова С.И., Чукина Т.П. Оптические и электрические свойства легированных пленок двуокиси олова // Оптические исследования полупроводников. Вып. 24. – Свердловск, 1980. – №24. – С.90-93.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003. – С.243.
7. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. – Киев-Одесса: Выща школа, 1988.
8. Витер Р.В., Смынтына В.А., Евтушенко Н.Г., Филевская Л.Н., Курков В.В. Особенности деградации адсорбционной чувствительности тонких пленок SnO_2 // Фотоэлектроника. – 2003. – 12. – С.112-113.
9. Зейдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А., Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий. – М.: Наука, 1977. – С.679.
10. Кюри Д., Пренер Д. Люминесценция, связанная с глубокими уровнями // Физика и химия соединений A_2B_6 . – М.: Мир, 1970. – С.334–371.