

А. В. Звягинцева, канд. техн. наук, **С. В. Долженков**, **В. В. Кульнева**
Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия
Тел./Факс: 8 107 950 7501062; E-mail: zvygincevaav@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Представлена методика исследования тонкопленочных материалов, включающая спектрофотометрию и обработку спектров пропускания. Экспериментально изучены оптические свойства пленок оксида олова, полученных спрей-пиролизом при различных температурах (200–400 °С) и разном количестве слоев (20–100). По измеренным спектрам пропускания определена ширина запрещенной зоны.

Ключевые слова: слои, оксид олова, прибор измерения, подложка, оптические свойства.

A. V. Zvyagintseva, S. V. Dolzhenkov, V. V. Kulneva

APPLICATION OF THIN METAL OXIDE FILMS

A technique for studying thin-film materials is presented, including spectrophotometry and the processing of transmission spectra. The optical properties of tin oxide films obtained by spray pyrolysis at various temperatures (200–400 °C) and with different numbers of layers (20–100) have been experimentally studied. The band gap width was determined from the measured transmission spectra.

Keywords: layers, tin oxide, measuring device, substrate, optical properties.

1. Введение

Тонкие пленки на основе оксидов металлов находят широкое применение в устройствах микроэлектроники и фотовольтаики благодаря своим уникальным электрическим и оптическим свойствам. Особый интерес среди них представляет оксид олова (SnO_2) – широкозонный полупроводник n-типа, используемый в прозрачных электродах, газовых сенсорах и элементах солнечной энергетики. Современные исследования направлены на контролируемое изменение свойств таких пленок за счет выбора метода синтеза, варьирования температуры осаждения, толщины и состава.

Одними из самых доступных считаются жидкостные методы, такие как золь-гель технология и спрей-пиролиз, которые не требуют сложного специализированного вакуумного оборудования и позволяют получать покрытия на больших площадях при относительно низких затратах. В работах [1-7] рассматриваются различные аспекты синтеза и исследования свойств металлооксидных пленок, полученных жидкофазными методами.

Несмотря на имеющиеся достижения, оптические свойства пленок оксида олова, сформированных методом спрей-пиролиза, требуют дальнейшего изучения в зависимости от технологических параметров – температуры подложки и количества нанесенных слоев. В связи с этим целью данной работы является исследование оптических свойств тонких пленок оксида олова, полученных спрей-пиролизом из золь-гель раствора при различных температурах (200–400 °С) и с разным количеством слоев (20–100). Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение образцов пленок SnO_2 методом спрей-пиролиза при варьировании температуры подложки и числа слоев.
2. Измерение спектров оптического пропускания полученных пленок в видимом диапазоне с помощью спектрофотометра.
3. Определение ширины запрещенной зоны на основе анализа спектральных зависимостей коэффициента поглощения.

2. Основное содержание и результаты работы

Измерения уровня пропускания света полученных оксидных пленок выполнялись на спектрофотометре модели СПЕКС ССП-715-М производства АО «ЛОМО» (Санкт-Петербург). Функционирование данного прибора базируется на явлении избирательного спектрального поглощения при прохождении света через образцы, находящиеся в твердой или жидкой фазе. Прибор сопрягается с персональным компьютером, управление осуществляется с помощью внешнего программного комплекса «УФ-ВИД СПЕКС».

Объектами исследования выступили пленки оксида олова, сформированные методом спрей-пиролиза из золь-гель раствора. Процесс проводился при температурах подложки 200 и 400°C с вариацией числа слоев (20, 40, 60, 80, 100).

Порядок проведения эксперимента был следующим. Исходным материалом (прекурсором) служил дигидрат хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 0,5 М, растворенным веществом выступал изопропиловый спирт. Приготовленный состав подвергался перемешиванию в течение одного часа, после чего выдерживался 24 часа.

Напыление SnO_2 осуществлялось с использованием раствора, подготовленного для золь-гель технологии, методом спрей-пиролиза (СПГЗ). Рабочий раствор помещался в резервуар автоматизированной напылительной системы УСП-3. Рабочее давление поддерживалось на уровне 3 бар. Формировалось различное число слоев (20, 40, 100) с паузой в 30 секунд после каждых 10 слоев для возврата нагревательного элемента к заданной температуре. Температура нагревателя фиксировалась на отметках 400 С (серия А) и 200°C (серия Б). Распылитель находился на расстоянии 400 мм от подложки. В качестве подложечного материала применялось стекло.

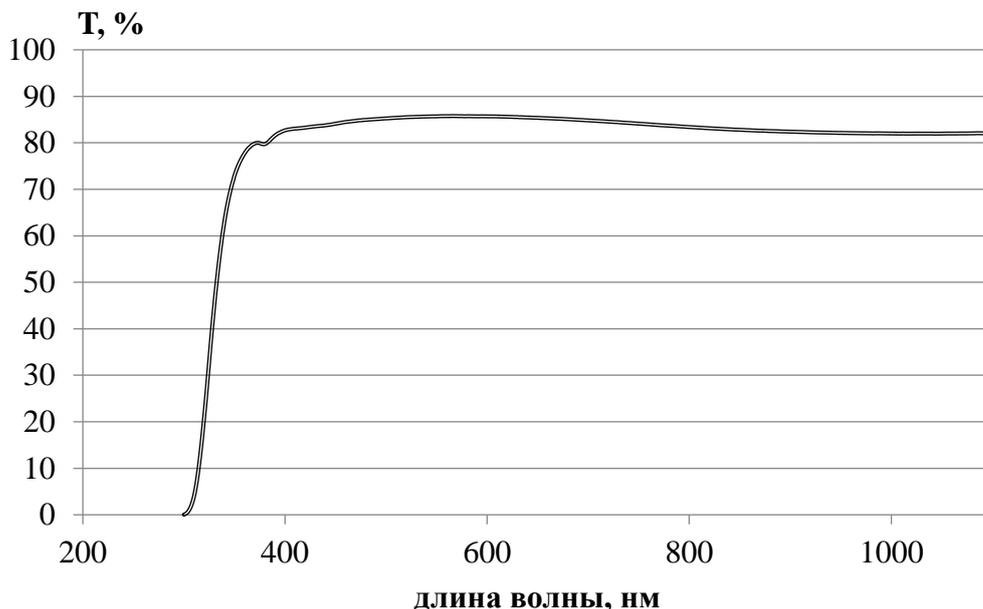


Рисунок 1. Спектры оптического пропускания пленок оксида олова, изготовленных при температуре 200 °С

Для создания тонких слоев SnO_2 применялся золь-гель состав на базе хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0,5 М) и изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Компоненты смешивались при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки на протяжении

1 часа, затем раствор выдерживался 24 часа.

Нанесение составов производилось на стандартные предметные стекла (размер 26×76×1 мм, ГОСТ 9284-75), предварительно прошедшие очистку в ультразвуковой ванне с применением дистиллированной воды и изопропилового спирта.

Прогрев стеклянной основы выполнялся с помощью инфракрасного (ИК) керамического нагревателя габаритами 245×60 мм. Стекло размещалось по центру вдоль нагревательной панели для обеспечения равномерности нагрева. Для генерации аэрозоля использовался аэрограф ОРНІR АС004А (диаметр сопла – 0,3 мм), воздух подавался безмасляным поршневым компрессором АS186. В процессе напыления давление составляло 3 бар, расстояние от сопла до подложки равнялось 400 мм.

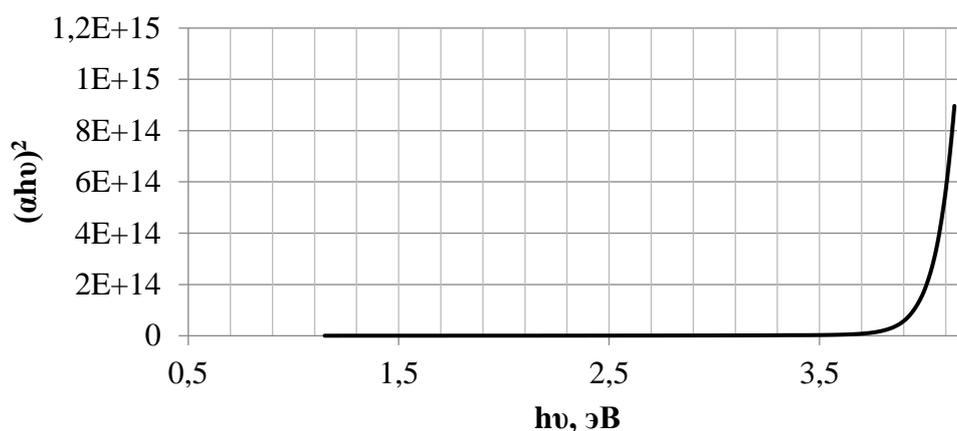


Рисунок 2. Спектр поглощения пленки оксида олова в координатах $(\alpha hv)^2 = f(hv)$, изготовленных при температуре 200 °С

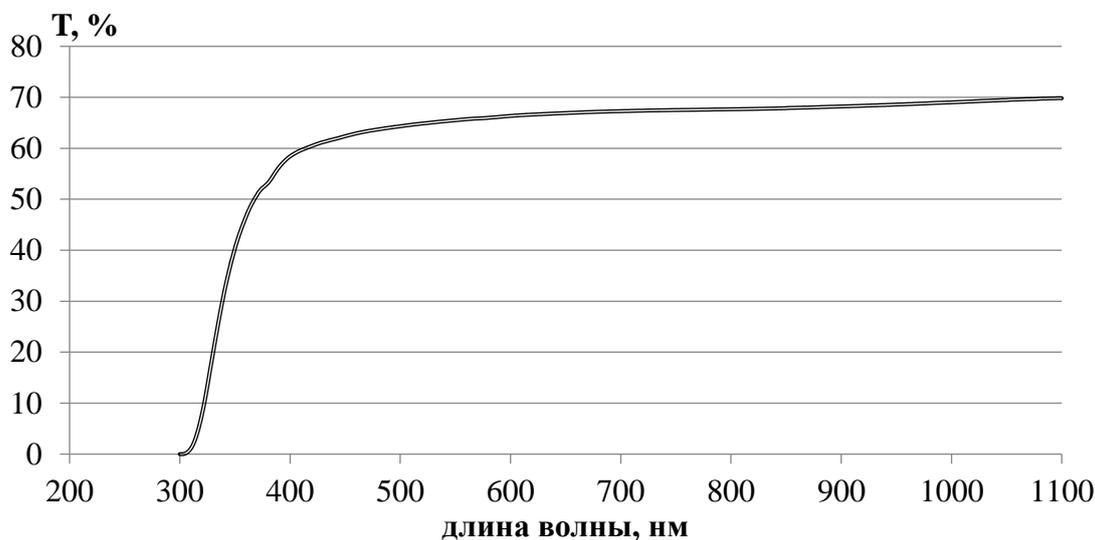


Рисунок 3. Спектры оптического пропускания пленок оксида олова, изготовленной при температуре 300 °С

Технологией было предусмотрено, что после каждого десятого слоя делается 30-секундная пауза для закрепления нанесенного материала и восстановления температур-

ного режима нагревателя. Контроль температуры поверхности выполнялся пирометром HoldPeak hp-1500. Осаждение пленок велось при температурах 200, 300 и 400°C.

Анализ оптических характеристик выполнялся на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М (АО «ЛОМО»). Установлено, что в видимой области спектра пленки характеризуются прозрачностью на уровне $T = 60\text{--}80\%$. Был вычислен коэффициент поглощения, а путем перестроения спектральной зависимости в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ определена ширина запрещенной зоны.

Полученные оптические данные для температур 200, 300 и 400°C отражены на рисунках 1–7. Значения ширины запрещенной зоны составили: для температуры 200 С – 3,96 эВ, для 300 С – 3,98 эВ, для 400 С – 3,98 эВ.

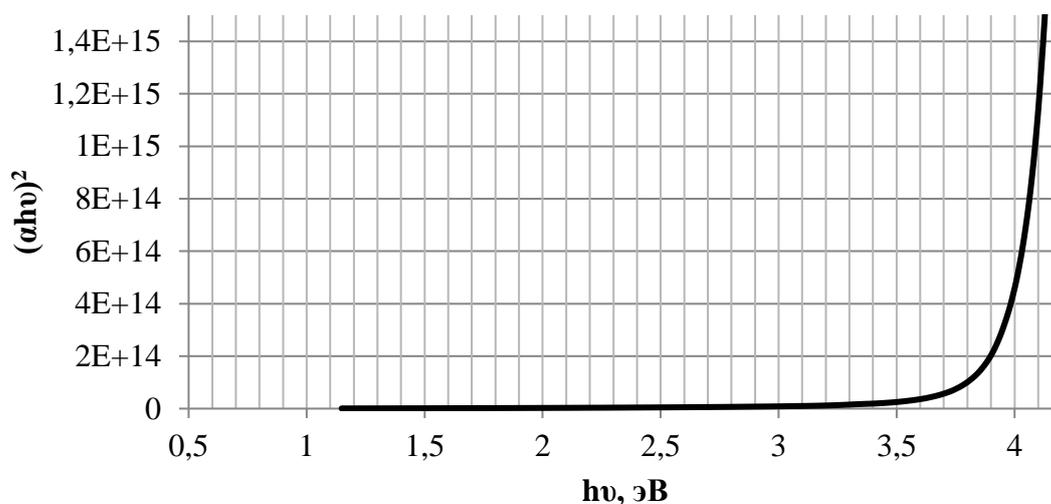


Рисунок 4. Спектр поглощения пленки оксида олова в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, изготовленной при температуре 300 °С

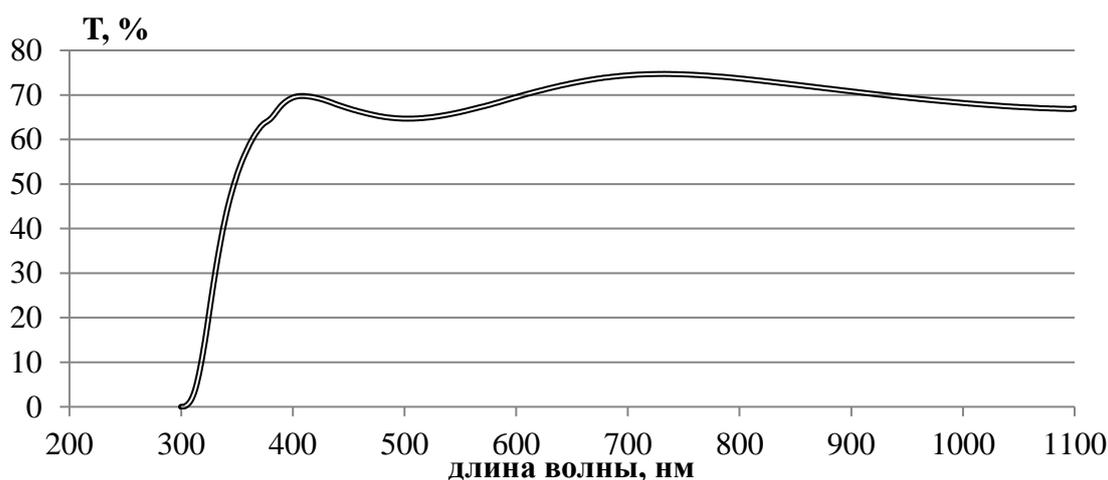


Рисунок 5. Спектры оптического пропускания пленки оксида олова, изготовленной при температуре 400 °С

Анализ оптических характеристик пленок диоксида олова проводился по таким параметрам, как уровень светопропускания в видимой области спектра и рассчитанная

ширина запрещенной зоны [1-7]. В результате установлено, что прозрачность образцов варьируется в пределах $T = 60-90\%$. Наилучшие показатели прозрачности, достигающие $80-85\%$, фиксируются у слоев оксида олова, сформированных при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$.

График зависимости края полосы поглощения, соответствующей прямым межзонным переходам, от энергии световых квантов представлен на рисунке 7. Выполненные расчеты позволяют оценить ширину запрещенной зоны в интервале $3,93-3,97\text{ эВ}$.

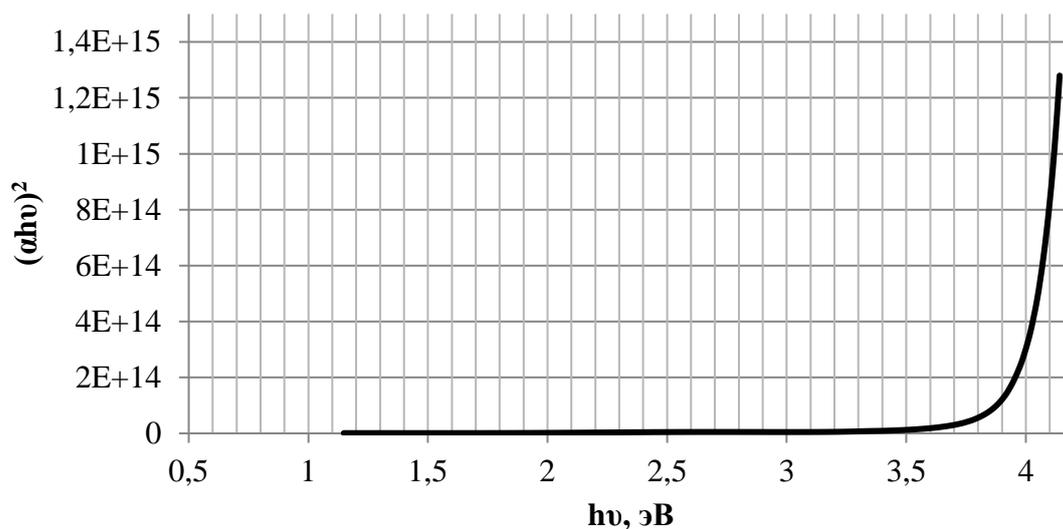


Рисунок 6. Спектр поглощения пленки оксида олова в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, изготовленной при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$

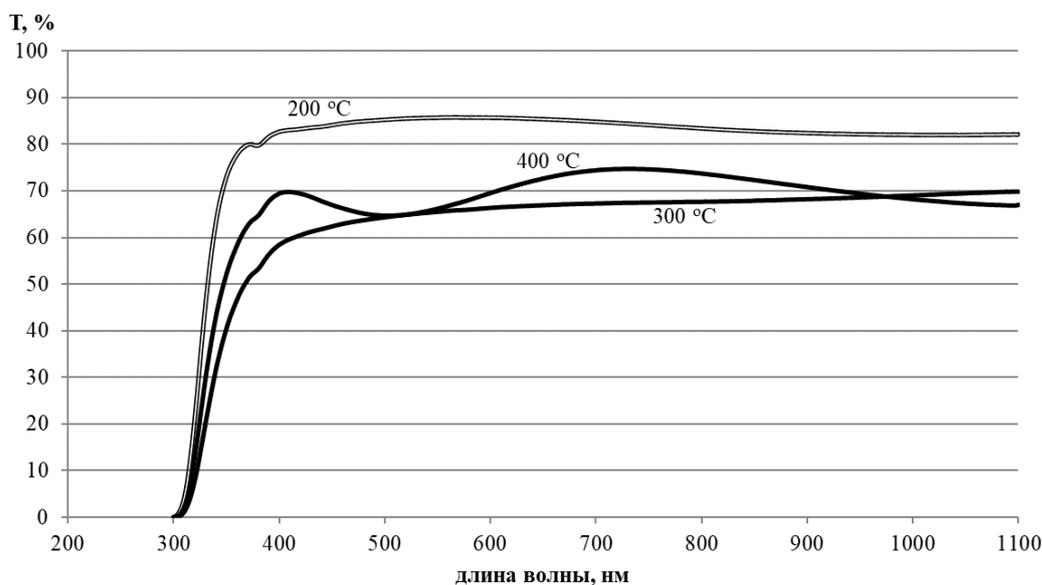


Рисунок 7. Спектры оптического пропускания пленок оксида олова

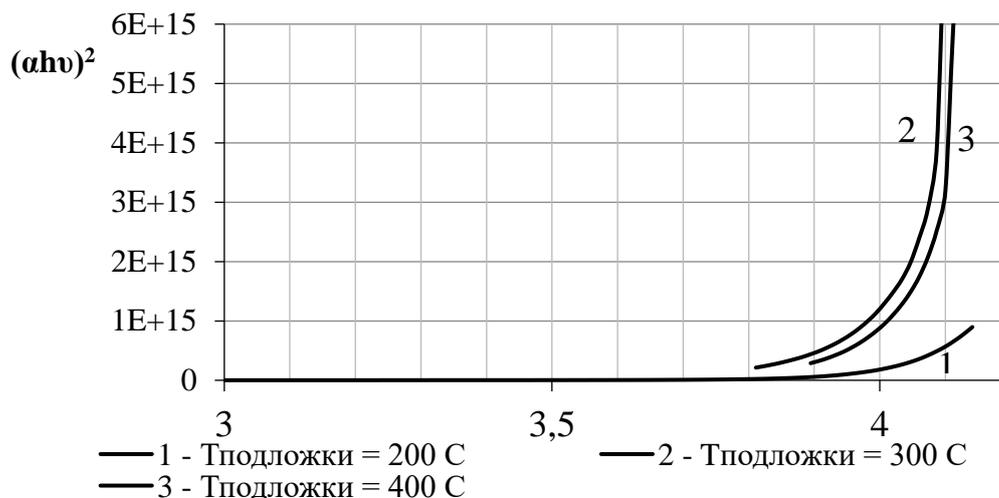


Рисунок 8. Спектр поглощения пленки оксида олова в координатах $(\alpha hv)^2 = f(hv)$

5. Заключение

Установлено, что прозрачность исследуемых образцов в видимой области спектра находится в диапазоне $T = 60\text{--}80\%$. В ходе обработки экспериментальных данных вычислен коэффициент поглощения; путем перестроения спектральных зависимостей в координатах $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ была определена ширина запрещенной зоны для серии образцов с варьируемым количеством нанесенных слоев.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. -М.: Мир, 1971. -Т. 1. -561 с.
2. Лысак, Г. В. Микроволновый синтез нанокристаллов SnO₂ на поверхности тонковолокнистого полимерного материала / Г. В. Лысак, И. А. Лысак, Т. Д. Малиновская, Г. Г. Волокитин // Неорганические материалы. – М.: 2010. - Т. 46, №2. - С.223 - 226.
3. Poshelyuzhnaya, M. A. The size-controllable, one-step synthesis and characterization of gold nanoparticles protected by synthetic humic substances / M. A. Poshelyuzhnaya, V. A. Litvin, R. L. Galagan, B. F. Minaev //Materials Chemistry and Physics. - 2014. – pp. 168-178.
4. Музгин, В. Н. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин. - М.: Наука, 1981. – 216 с. – Текст: непосредственный.
5. Жарова, Ю. А. Оптические и структурные свойства наноструктур / Ю. А. Жарова, В. А. Толмачев, С. И. Павлов // Физика и техника полупроводников. –СПб:- 2019.- Вып. 3. С. 576 – 582.
6. Kolasinski, K. W. In: Porous Silicon: From Formation to Application. Formation and Properties, ed. by G. Korotcenkov / K. W. Kolasinski. // London–N.Y., Taylor and Francis Group, LLC. - 2016. - Vol. 1. - P. 291. – Текст: непосредственный.
7. Долженков, С. В., Звягинцева А. В., Меньшикова Т. Г. Совершенствование системы разварки контактов в случае изготовления интегральных микросхем / С. В. Долженков, А. В. Звягинцева, Т. Г. Меньшикова // Вестник Воронежского государственного технического университета. Т. 20. № 4. 2024. С. 155-165.

Поступила в редколлегию 22.05.2025 г.