

УДК 620.3

И. Н. Фадейкина, Н. В. Гломбоцкая, А. Д. Широкова

Получение тонкопленочных полупроводниковых слоев оксидов металлов золь-гель методом

Представлен обзор основных приемов и подходов при получении полупроводниковых оксидных структур на стеклянной подложке золь-гель методом. Обобщены и описаны основные стадии получения прекурсоров, приготовления и нанесения золя, получения проводникового покрытия, применимые для такого рода материалов. Экспериментально получены и охарактеризованы образцы на основе диоксида олова.

Ключевые слова: золь-гель метод, тонкопленочные структуры, полупроводниковые материалы, проводящее стекло, диоксид олова

Об авторах

Фадейкина Ирина Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна». *E-mail:* i.fadeikina@yandex.ru. 141980 Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская, 19.

Гломбоцкая Наталья Валерьевна – магистрант 2-го года обучения кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Широкова Анастасия Дмитриевна – магистр кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Металлооксидные полупроводники в настоящее время считаются интересными и перспективными во многих областях науки благодаря их широкому спектру практического применения. Их используют в качестве материалов при создании газовых датчиков, солнечных элементов, прозрачной электроники, электрохромных материалов и т.д. Наиболее изученными и распространенными в электронике проводящими и полупроводниковыми оксидными материалами являются: диоксид индия SnO_2 , оксид индия-олова (ИО), диоксид титана TiO_2 , триоксид вольфрама WO_3 [1].

Тонкопленочные материалы на основе оксидов олова и титана, рассмотренные в данной работе, чаще всего применяются в области фотовольтаики и солнечной энергетики. Например, SnO_2 часто применяется как электродный материал в фотоэлементах и преобразователях солнечной энергии, в качестве транзисторов, как компонент в светоизлучающих диодах и жидкокристаллических дисплеях, а также является активным сенсорным материалом при определении газов. Кристаллический TiO_2 и его производные также используются в солнечной энергетике для создания фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии и совершенствования из-

вестных электроактивных и фотоактивных слоев, получивших применение в области экологии, электроники, оптических систем и во многих других направлениях [2; 3; 4].

Триоксид вольфрама используется в электрохромных устройствах. Электрохромные устройства на основе WO_3 обладают более быстрым временем срабатывания и большей эффективностью окрашивания по сравнению с другими неорганическими электрохромными материалами [5]. Пленки триоксида вольфрама используются для получения водорода, а в работе [6] показана их высокая эффективность в качестве фотокаталитических материалов при использовании для разложения сложных органических веществ на простые составляющие. На основе пленок WO_3 изготавливаются сенсоры для контроля загрязнения окружающей среды, состава выхлопных газов автомобиля, для медицинской диагностики и др.

Среди известных методов получения планарных полупроводниковых структур золь-гель синтез является одним из наиболее востребованных, т.к. он дает возможность получения уникальной метастабильной структуры и химической однородности при низких температурах реакции, требует достаточно простого оборудования. Технология с применением золя, содержащего прекурсоры оксидных материалов, получила распространение

из-за его низкой стоимости и лучшей воспроизводимости с точки зрения стехиометрии, возможности получения материалов с заданной кристаллической структурой, пористостью, толщиной, поверхностной наноструктурой [7]. Золь-гель процесс состоит из многих сложных этапов и преобразований исходных компонентов как химического, так и структурного характера. Следует отметить, что, как правило, в работах, посвященных золь-гель синтезам оксидных покрытий, используются специально синтезированные и часто дорогостоящие прекурсоры, специально подготовленные растворители, многостадийность нанесения на подложку. Оптимизация имеющихся методик, удешевление, уменьшение трудозатрат и упрощение технологии является актуальной задачей в химии, электронике и фотовольтаике.

Золь-гель технология

Приемы золь-гель технологии используются для синтеза неорганических, чаще всего оксидных, покрытий. Золь-гель процесс представляет собой получение золя определенного состава и дальнейший перевод его в гель, который затем проходит стадии приобретения необходимой эксплуатационной формы. Золь-гель метод нанесения оксидного по-

крытия включает в себя следующие этапы: синтез прекурсоров, приготовление золя, гелеобразование, сушка или отжиг материала. Схема представлена на рис. 1.

Прекурсор – важный компонент в золь-гель технологии. Используется как промежуточное звено при формировании золя, может образовывать коллоидные системы: мицеллы, полимолекулы, полиольватированные комплексы и группы, формировать зародыши будущих частиц золя. Основным процессом в золь-гель методе является процесс гидролиза (чаще всего каталитического) прекурсоров, за счет чего образуется коллоидная система, в которой затем происходит поликонденсация. В таких случаях прекурсорами обычно выступают соединения металлов, например соли: хлориды, сульфаты, реже нитраты. Также часто прекурсорами выступают алкокси-, изопрокси-, перокси-, гидроксо-комплексы и другие металлорганические соединения. Фаза геля образуется при протекании процессов полимеризации и поликонденсации жидкого золя, что сопровождается образованием трехмерных полимерных пространственных цепей и сеток, содержащих металл-кислородные группировки.



Рис. 1. Основные этапы при реализации золь-гель технологии [8]

Цепи и трехмерные пространственные сетки развиваются благодаря медленному протеканию гидролиза при низком содержании воды и созданию избытка прекурсора в исходной системе. При увеличении количества воды и ускорении гидролиза образуются гидратированные формы прекурсора. Большое количество гидратов и гидроксокомплексов приводит к недостаточному развитию трехмерных полимерных сеток, что негативно сказывается на структуре геля и дает рыхлую структуру [9]. Сильная реакционная способность прекурсора к воде часто приводит к неконтролируемому осаждению и ограничивает использование золь-гель технологии. Эти проблемы могут быть устранены с помощью хелатирующих агентов, таких как ацетилацетон, уксусная кислота и др. Данные химические добавки реагируют с прекурсором и модифицируют структуру лиганда, что позволяет контролировать процесс гидролиза и поликонденсации [10].

Общие подходы к синтезу оксидных пленок золь-гель методом

Как отмечалось выше, золь-гель синтез зависит от реакции неорганической полимеризации. Данный процесс включает в себя следующие этапы: гидролиз, поликонденсация, сушка и отжиг пленки. Гидролиз прекурсора чаще всего осуществляется спиртами. В данной технике спирты выступают в качестве координатора связей металл–кислород–углерод, которые после завершения гидролиза и образуют гель. На рис. 2, 3 и 4 приведены схемы получения пленочных материалов WO_3 , SnO_2 , TiO_2 .

При синтезе золя для получения пленки SnO_2 исходный реагент галогенид олова подвергается воздействию растворителя, в качестве которого могут выступать изопропиловый спирт, изобутиловый спирт, пропиловый или бутиловый спирты.

Золь-гель синтез пленок диоксида титана является сложным процессом, который, прежде всего, требует синтеза титан-органических прекурсоров для приготовления золь.



Рис. 2. Схема получения пленок WO_3 [11]



Рис. 3. Схема проведения синтеза пленок SnO_2 [10]



Рис. 4. Схема синтеза пленок TiO_2 [12]

Результаты и обсуждение

Описанные выше общие подходы к получению пленочных оксидных материалов золь-гель методом позволяют путем выбора прекурсора, растворителя, температуры и длительности синтеза существенным образом влиять на пространственную координацию частиц, а следовательно, и на физико-химические свойства получаемых пленок: толщину, пористость, удельную проводимость, ширину запрещенной зоны и т.д.

В настоящей работе в качестве примера рассмотрено экспериментальное получение пленочного материала на основе диоксида олова. Общая схема золь-гель синтеза была конкретизирована путем подбора исходного реагента, содержащего олово, растворителя,

температуры и длительности процесса. Хлорид олова (II и IV) растворяли в изопропанолу и при температуре 100°C перемешивали в течение получаса. Хлорид-ионы удаляли раствором аммиака, до отрицательной пробы с ионами серебра. Затем температуру понизили до 80°C и перемешивали еще 1,5 ч. После этого оставляли созревать на 5 суток, наблюдали гелеобразование. Далее наносили материал на стеклянные подложки, покрытые оксидом индия-олова (ИТО), сушили и отжигали. Полученный пленочный материал исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии (НПВО *IRAffinity-1s*), УФ-спектроскопии (*UNICO 2804*), сканирующей электронной микроскопии (*Hitachi TM3000*).

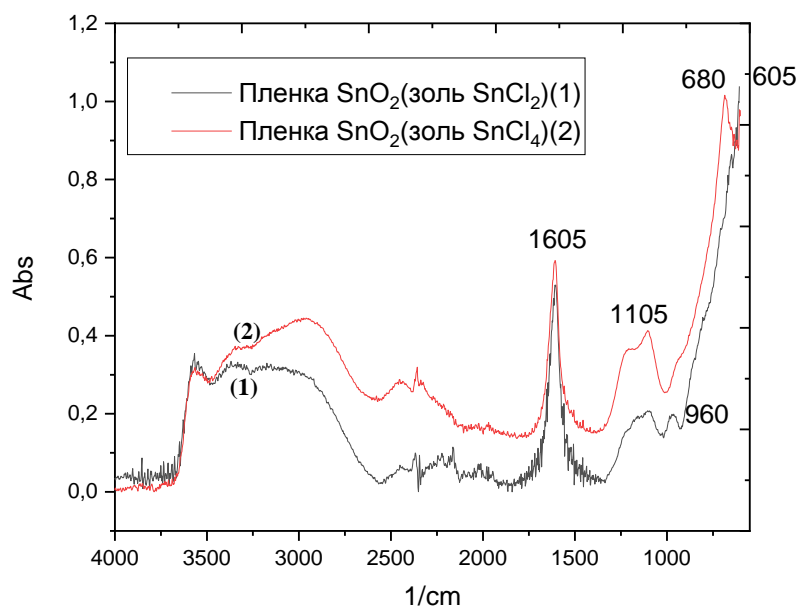


Рис. 5. ИК-спектры пленок диоксида олова, синтезированные из хлорида олова (II) и хлорида олова (IV)

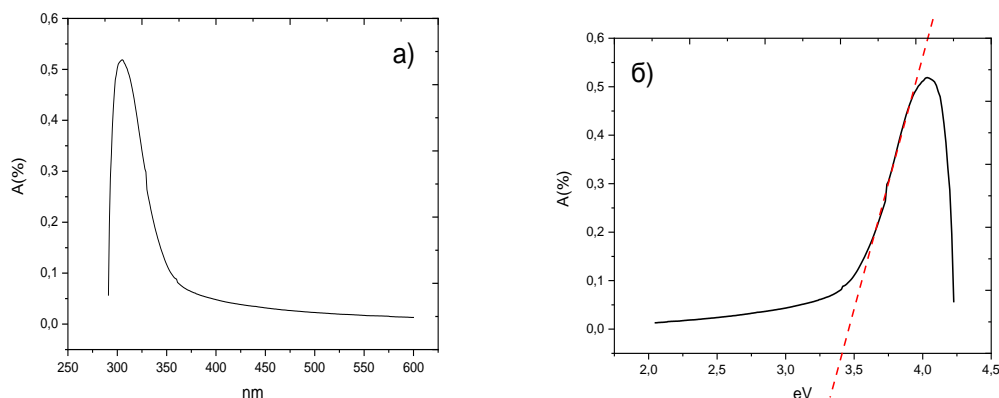


Рис. 6. УФ-спектры SnO_2 (температура отжига 500°C) в координатах: а) $A(\%)$ -nm и б) $A(\%)$ -eV

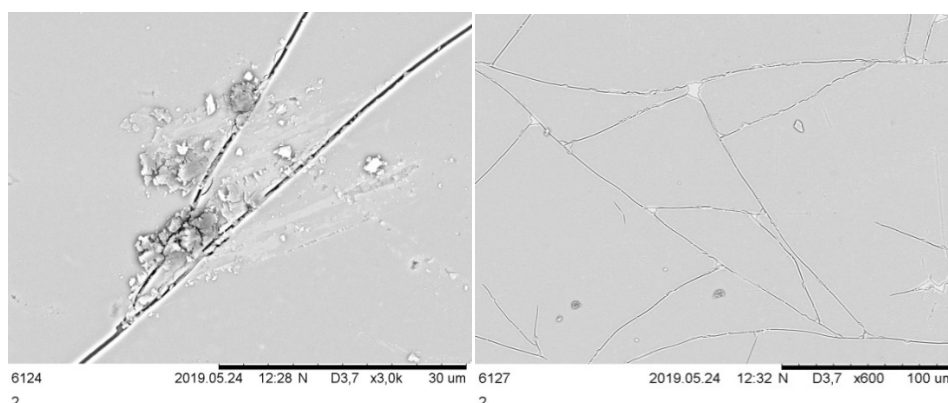


Рис. 7. СЭМ-изображение поверхности SnO_2 (Тотж = 500°C)

Использованные в работе прекурсоры имели хорошую растворимость в выбранном растворителе и наблюдалось хорошее гелеобразование полученного золя. Пленки наносились методами полива и центрифугирования, затем отжигались. Идентификация полученных золь и пленок была осуществлена методом ИК-спектроскопии. Во всех образцах наблюдаются колебания на 1600 см^{-1} , что соответствует ОН колебаниям воды, связанной с оловом $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Также характерными колебаниями пленочных структур SnO_2 принято считать валентные колебания O-Sn-O на $670\text{--}680\text{ см}^{-1}$. С помощью УФ спектроскопии была рассчитана ширина запрещенной зоны для пленок, отожженных 500°C , соответственно равная $E_g = 3.4\text{ eV}$. С помощью оптической профилометрии определена примерная толщина пленки диоксида олова, которая составила около 1 мкм. Сканирующая электронная микроскопия позволяет получить пред-

ставления о морфологии поверхности полученных пленок. С помощью рентгеноструктурного анализа данные пленки не удалось распознать. Возможно, из-за влияния подложки, в состав которой входит $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$, а возможно и потому, что пленка при данных условиях получилась аморфная.

Заключение

Полупроводниковые оксидные пленочные материалы, полученные золь-гель методом, имеют широкие перспективы использования в различных областях: фотовольтаике, электронике, катализе, в составе электрохромных устройств. Золь-гель метод позволяет варьировать свойства этих материалов в значительном диапазоне путем подбора условий получения: замены прекурсоров, растворителей, допирующих добавок, температуры и времени синтеза. В рассмотренных в работе вариантах использованы недорогие и доступ-

ные реагенты с низким классом опасности. Универсальность метода позволит в дальнейшем существенно расширить области его использования.

Библиографический список

1. Matsuyama T. et al. High-quality polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Т. 198. Р. 940–944.
2. Нижегородова А.О. Нанокompозитные металл-полимерные материалы на основе оксидов переходных металлов и поли-3,4-этилендиокситиофена: синтез и электрохимические свойства // Дисс. на соиск. степ. к.х.н. СПб, 2016. С. 149.
3. Пронин И.А. Анализ концентрации собственных дефектов при создании газочувствительных структур на основе диоксида олова // *Молодой ученый*. 2012. №. 8. С. 7–8.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высш. шк., 2001. С. 334–351.
5. Белоусов А.Л., Патрушева Т.Н. Электрохромные оксидные материалы // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2014. Т. 7. № 6.
6. Ou J.Z. et al. Anodic formation of a thick three-dimensional nanoporous WO_3 film and its photocatalytic property // *Electrochemistry communications*. 2013. Т. 27. С. 128–132.
7. Fang Y., Sun X., Cao H. Influence of PEG additive and annealing temperature on structural and electrochromic properties of sol-gel derived WO_3 films // *Journal of sol-gel science and technology*. 2011. Т. 59, № 1. С. 145–152.
8. Parashar M., Shukla V.K., Singh R. Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. С. 1–21.
9. Бессудова Е.В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях // Дисс. на соиск. степ. к.х.н. Новосибирск, 2014. С. 145.
10. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing // *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*. 1990. С. 1–907.
11. Sharbatdaran M., Novinrooz A., Noorkojouri H. Preparation and characterization of WO_3 electrochromic films obtained by the sol-gel process // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2006. Т. 25, № 2. С. 25–29.
12. Jang J. et al. Optical and Electronic Properties of SnO_2 Thin Films Fabricated Using the SILAR Method // *Society of sensors*. 2015. Т. 24, № 6. P. 364–367.

*Поступила в редакцию
22.10.2020*