

УДК 691.315.592

Е. В. Абрашова, М. В. Барановский

ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ШИРОКОЗОННЫХ ПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛООКСИДОВ СИСТЕМЫ $ZnO-SnO_2-SiO_2$

Описана технология получения тонкопленочных слоев широкозонных металлооксидов на основе систем $ZnO-SnO_2-SiO_2$ золь-гель-методом и методом гидротермического синтеза. Проведен анализ их морфологических и оптических характеристик. Показано, что при рассматриваемых технологических условиях материалы, полученные золь-гель-методом, имеют коэффициент пропускания более 92 %.

Золь-гель-метод, широкозонные металлооксиды, коэффициент пропускания, тонкопленочные материалы, фрактальные структуры

В последние десятилетия все более широкое распространение получают различные оптические устройства, в основе работы которых процессы поглощения и излучения света, такие как солнечные батареи, дисплеи, излучающие панели, а также оптические системы, получившие название «прозрачная электроника». В связи с этим все более широкий интерес вызывает создание и изучение прозрачных материалов с заданными свойствами [1]–[3]. Основной проблемой в этом направлении на сегодняшний день является поиск материалов и технологических приемов, альтернативных общепризнанному и широко распространенному индий-оловянному оксиду (ITO), обладающему пока наилучшим сочетанием оптической прозрачности и проводящих свойств, вследствие высокой стоимости индия, а также хрупкости покрытия, недопустимого при использовании в гибкой электронике.

В качестве заменителей ITO предлагаются полупрозрачные металлические покрытия на основе Ag, Au, Cu, различные прозрачные полимеры, модифицированные проводящими металлическими нанопроволоками и углеродными нанотрубками, а также широкозонные металлооксиды более распространенных элементов, таких как Zn и Si. Среди основных методов получения покрытий наиболее востребованными являются методы магнетронного распыления, молекулярного напыления, химического осаждения из газовой фазы, золь-гель-формирование [1], [2], [4]–[6].

В данной статье проводится сравнительный анализ получения прозрачных металлооксидных покрытий на основе систем $ZnO-SnO_2-SiO_2$ методами золь-гель-технологии и гидропиролиза.

Среди основных преимуществ покрытий, получаемых золь-гель-методом, можно выделить относительную химическую и морфологическую однородность, возможность прецизионно точного расчета состава пленок, высокую технологичность и экономичность. Недостатком такого метода является сложность формирования топографического рисунка. В случае гидропиролиза добиться точности соблюдения состава в многокомпонентных системах сложнее. Но размеры взаимодействующих фрактальных наночастиц значительно меньше, что облегчает получение металлооксидов сложного состава путем твердотельного диффузионного синтеза в процессе термоотжига.

Авторами были исследованы тонкие пленки на основе систем металлооксидов $ZnO-SiO_2$, SnO_2-SiO_2 , $ZnO-SnO_2-SiO_2$, полученные методами золь-гель и гидропиролиза. В качестве исходных веществ были выбраны хлориды соответствующих металлов по причине их хорошей растворимости в воде для целей гидропиролиза и в спирте (изобутаноле) в золь-гель-методе, источником кремния являлся тетрээтоксисилан (ТЭОС), обеспечивающий хорошую адгезию к стеклянной подложке.

В случае золь-гель состав в виде раствора наносился на подложку и распределялся центрифугированием, затем подвергался высокотемпературному отжигу при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Для формирования многослойных структур процесс повторялся до 5 раз. При гидропиролитическом получении исходные компоненты в виде хлоридов соответствующих металлов захватывались направленным потоком, насыщенным парами воды, и переносились к месту осаждения – на подложку, также нагретую до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования морфологии пленочных наноструктур, полученных золь-гель-методом, проводились с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолaborатории «Ntegra Terma». Для диагностики поверхности полученных образцов в работе использовались зондовые датчики с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании «NT-MDT» с резонансной частотой 150 кГц . При исследовании образцов, полученных из газовой фазы, вследствие наличия сильно развитого поверхностного рельефа, для исследования морфологии было принято решение ограничиться оценкой состояния поверхности с применением оптического микроскопа при увеличении в 600 раз.

Спектр пропускания образцов был получен с помощью спектрофотометра СФ-56. Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, потока, прошедшего через контрольный образец. При введении в поток излучения исследуемого образца световой поток изменяется пропорционально коэффициенту пропускания образца согласно соотношению

$$T = \frac{(U - U_T)}{(U_K - U_T)} 100,$$

где T – спектр пропускания образца; U – напряжение, пропорциональное световому потоку, прошедшему через образец; U_K – напряжение, пропорциональное световому потоку,

падающему на образец; U_T – напряжение, пропорциональное темновому току блока фотоприемного устройства. В качестве контрольных образцов для пленок, нанесенных на кварц и стекло, были выбраны подложки без пленки, т. е. кварц и стекло соответственно, во избежание внесения систематической ошибки за счет влияния материала подложки.

Было проведено исследование коэффициента пропускания растворов для золь-гель-метода при различных концентрациях. Для всех составов были получены визуально-прозрачные растворы, из которых впоследствии наносились тонкие пленки. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента пропускания тонких пленок (T), полученных на кварцевом стекле золь-гель-методом от длины волны излучения (λ) при различных концентрациях гелеобразующих растворов в соотношении 2:3:4 молей растворителя для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Все пленочные образцы, содержащие по три слоя структур, имели очень близкие коэффициенты пропускания и не обнаруживали какой-либо характерной зависимости от концентрации раствора, что говорит об отсутствии или незначительном влиянии количества растворителя на пропускную способность пленок в исследуемом диапазоне концентраций.

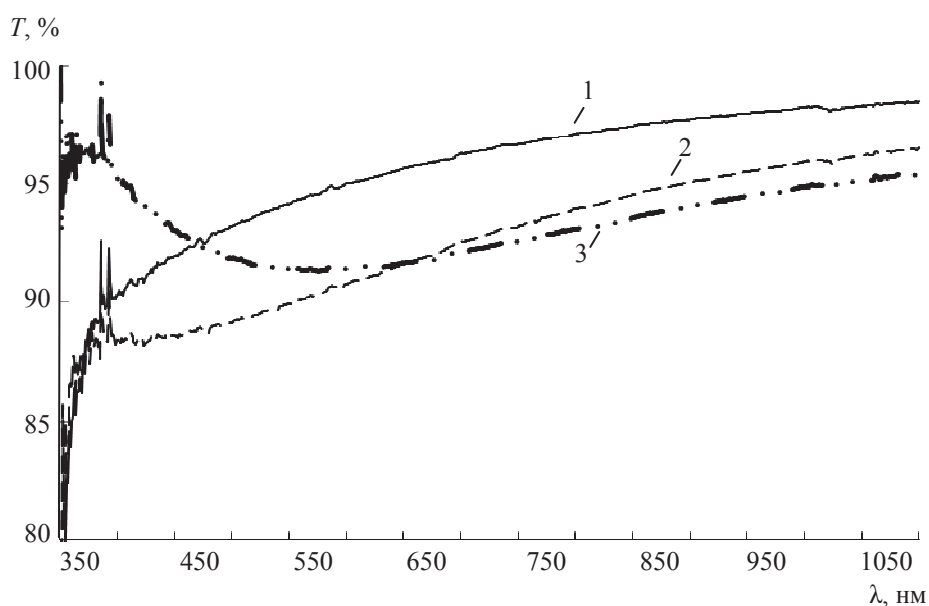


Рис. 1

Также были исследованы зависимости коэффициентов пропускания образцов от длины волны излучения для различного количества нанесенных слоев, представленные на рис. 2.

Из полученных характеристик видно, что нанесение дополнительных слоев не вносит систематического изменения в величину и характер зависимости коэффициента пропускания, изменения носят скорее случайный характер и, вероятно, вызваны технологическими особенностями формирования пленочных структур. При этом значения коэффициента пропускания даже для пятислойного образца превышают 89 % для коротковолновой области спектра и 95 % для длинноволновой. Таким образом, можно говорить о высокой оптической пропускной способности исследуемых пленок и возможности их функционального использования в приборах, требующих применения многослойных оптических структур.

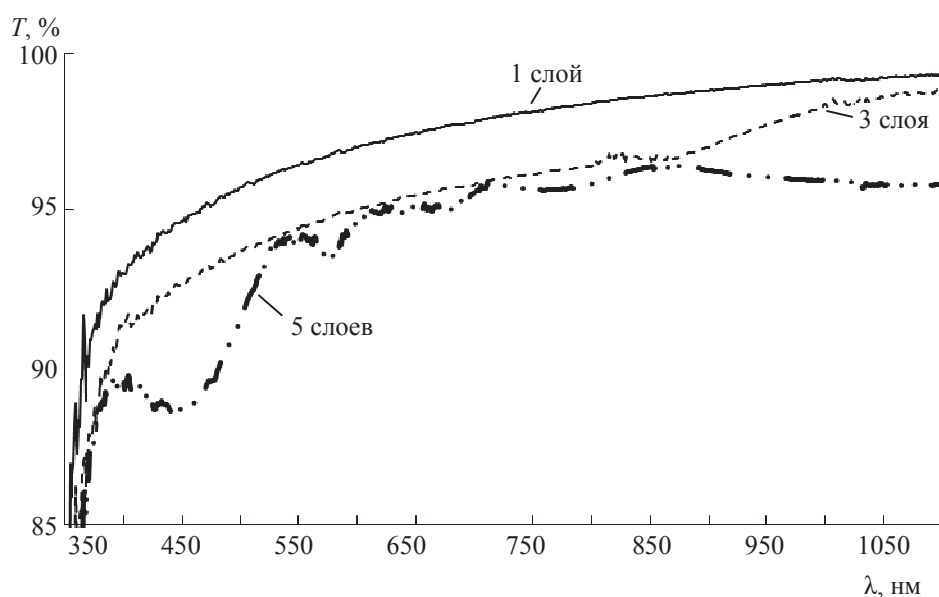


Рис. 2

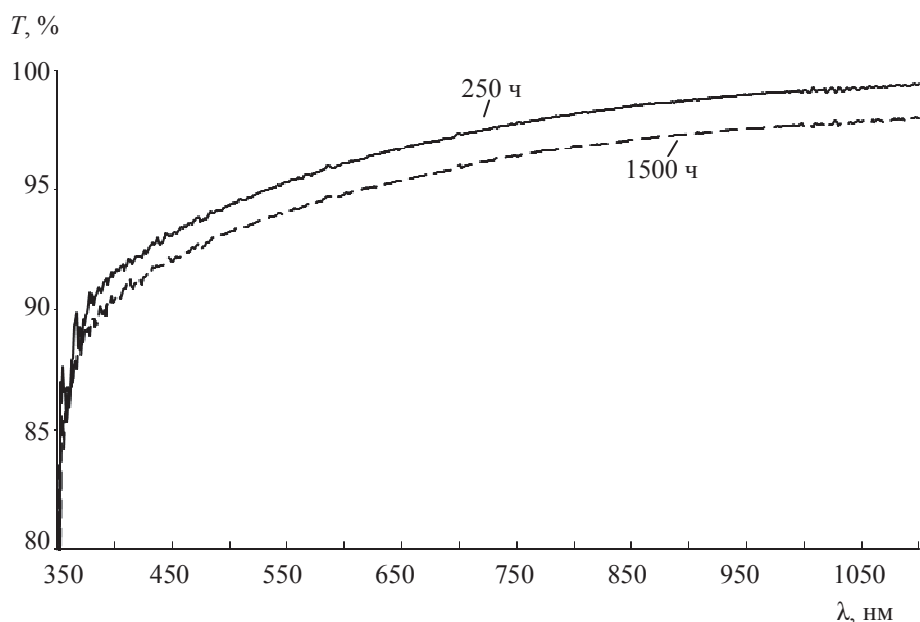
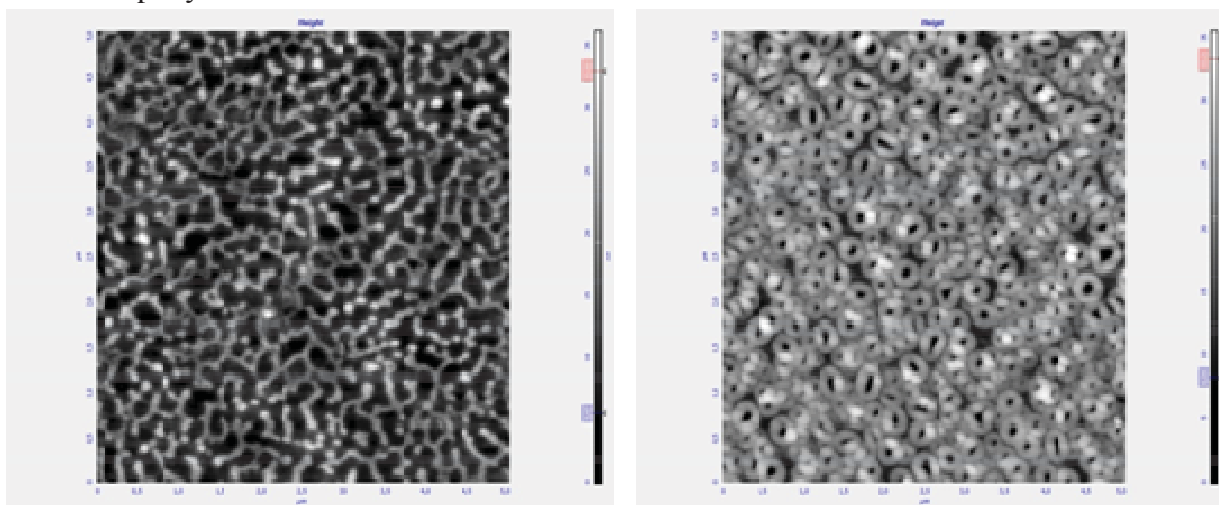


Рис. 3

При исследовании зависимостей коэффициентов пропускания от длины волны излучения для образцов, полученных из растворов золя с различным временем созревания 250 и 1500 ч (рис. 3), за рассмотренный промежуток времени было зафиксировано снижение пропускной способности исследуемых структур в среднем на 2 %. На рис. 4 изображены морфологии тонких пленок, полученные с помощью АСМ из растворов с разным временем выдержки: *a* – 250 ч (4×4 мкм), *b* – 1500 ч (5×5 мкм), которые иллюстрируют различную степень созревания геля в течение этого промежутка времени.

Анализируя полученную зависимость и морфологические особенности образцов, можно сделать вывод о том, что уплотнение связей перколяционного кластера, несмотря на неизменность состава наноструктуры, обуславливает деградацию оптических свойств получаемых пленок.

Из вышеперечисленного следует, что золь-гель-методом возможно экономичное и технологичное получение высокопрозрачных функциональных одно- и многослойных покрытий для целей оптической электроники при решении проблемы формирования топологического рисунка.

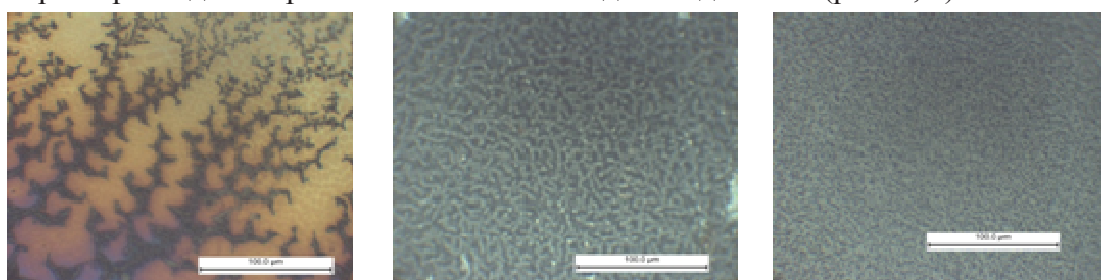


a

б

Рис. 4

При формировании материалов аналогичного состава гидропиролитическим методом были получены матовые слои, содержащие кристаллиты дендритоподобной структуры. На рис. 5 показаны фотографии оптического изображения пленочных структур различного состава, полученных гидропиролитическим методом: *a* – на основе SnO_2 ; *б* – на основе SnO_2 – ZnO в соотношении 1:1; *в* – на основе ZnO . При этом характер образования пленочных покрытий имел ярко выраженную зависимость от состава получаемых образцов. Для пленок, содержащих только диоксид олова, было зафиксировано формирование дендритоподобных образований, с хорошо различимыми ветвями, имеющими направления, характерные для тетрагональной сингонии диоксида олова (рис. 5, *a*).



a

б

в

Рис. 5

При образовании слоя на основе ZnO пленки формируются путем образования большого количества кристаллитов, которые не создают древовидные ветви, а разрастаются изолированно, образуя однородный слой. В случае совместного нанесения оксидов цинка и олова на подложке формируется своеобразная суперпозиция ранее описанных структур, а именно фракталоподобные агрегаты, имеющие вид начальной стадии зарождения древовидных ветвей, но не получивших возможность дальнейшего развития. Такое поведение может быть обусловлено значительным содержанием зародышей оксида цинка в формиру-

ющейся пленке в процессе роста слоя, который воспринимается вновь образованными ветвями на основе диоксида олова как дополнительная «загрязняющая примесь», увеличивающая блокирующий слой и препятствующая разрастанию ветвей согласно [7].

Такой характер взаимодействия можно объяснить большим отличием значений энтальпии образования для рассматриваемых металлооксидов, а также способностью диоксида олова, в отличие от оксида цинка, к образованию протяженных цепочек вида $-\text{Sn}-\text{O}-$ [8]. Аналогичный характер влияния оксида цинка на характер формирования слоев диоксида олова был замечен авторами и при использовании золь-гель-метода.

Таким образом, формирование кристаллических структур при нанесении слоев методом гидропиролиза приводит к появлению матовой непрозрачной составляющей и снижению оптической пропускной способности.

В данной статье было проведено сравнение нанокомпозитов, полученных методами золь-гель-технологии и гидропиролиза. Слои, сформированные золь-гель-методом, имели стеклообразную природу и обладали высокой прозрачностью во всем оптическом диапазоне. Коэффициент пропускания был выше 89 % даже для пятислойных образцов. Слои, полученные методом гидропиролиза, имели нанокристаллическую текстуру, что обуславливало матовость этих покрытий.

Таким образом, при использовании отмеченных температурно-временных режимов золь-гель-метод показал некоторые преимущества по сравнению с гидропиролизом для получения прозрачных металлооксидных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granqvist C. G., Hultaker A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 411. P. 1–5.
2. Gordon R. G. Criteria for choosing transparent conductors // *Mrs Bulletin*. Aug. 2000. P. 52–57.
3. Семикина Т. В., Комащенко В. Н., Шмырева Л. Н. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники // *Электроника и связь* 3. Тематический вып. «Электроника и нанотехнологии». 2010. С. 20–28.
4. A Roadmap to Implementing Metal–Organic Frameworks in Electronic Devices: Challenges and Critical Directions / M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. P. 11372–11388.
5. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / О. А. Александрова, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Д. Б. Чеснокова; под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Технолит, 2008. 240 с.
6. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. 2-е изд. СПб.: ООО «Техномедиа» / Элмор, 2008. 255 с.
7. Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация. М.: Металлургиздат, 1953. 93 с.
8. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 2. 363 с.

E. V. Abrashova, M. V. Baranovskiy

OBTAINING AND ANALYSING OF SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE NANOCOMPOSIT CONDUCTIVE METAL OXIDES WITH A WIDE BAND GAP BASED ON $\text{ZnO}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$

The article describes the technology for the thin-film layers of metal oxides with a wide band gap based on $\text{ZnO}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ obtained by sol-gel and CVD. Analysis was carried out of morphological and optical characteristics of its. It was shown that sol-gel layers have transmittance coefficient over 92 % for these technological conditions.

Sol-gel, metal oxides with a wide band gap, transmittance coefficient, thin films, fractals