

Тонкие золь-гель пленки силиката висмута

© Е.О. Клебанский, А.Ю. Кудзин, В.М. Пасальский, С.Н. Пляка, Л.Я. Садовская, Г.Х. Соколянский

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 3 сентября 1998 г.)

Золь-гель методом получены тонкие пленки состава $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Приводятся особенности технологии получения пленок. Принадлежность пленки к структурному типу $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ подтверждается дифрактометрическим методом. Исследовались спектры пропускания пленок. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок хорошо стыкуется со спектрами, определенными с использованием объемных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Силикат висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) представляет собой фоторефрактивный материал и используется в устройствах записи и обработки информации. Природа его фоторефрактивной чувствительности не вполне ясна и в настоящее время довольно интенсивно изучается. Основные разработки и исследования BSO связаны с использованием кристаллических форм соединений, особенности получения которых хорошо известны. Для детального изучения края оптического поглощения представляют интерес тонкопленочные образцы. Успехи в получении и использовании тонких пленок многих перспективных кристаллов обусловили работы по синтезу пленок состава $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ различными методами. Так, известны данные о получении пленок BSO методом высокочастотного распыления [1]. Однако авторам не удалось получить воспроизводимых результатов, и физические свойства пленок существенно уступали свойствам кристаллов. Кроме того, получение пленок представляло сложный технологический процесс, выход годных образцов был низок ($\sim 3\%$ от исходно затраченных материалов). В работе [2] описано получение пленки BSO испарением в вакууме с последующим прокаливанием на воздухе. Удавалось получить совершенную структуру, имеющую точечную электронограмму. Параметры решетки пленки хорошо согласовывались с параметрами кристаллов. В настоящее время наиболее разрабатываемым направлением получения диэлектрических оксидных пленок является золь-гель метод [3]. Он имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными химическими и физическими технологиями: не требуется дорогостоящее уникальное оборудование, возможна высокая степень очистки уже на стадии исходного сырья, хорошая однородность состава, низкие температуры обработки, минимальные отходы и т. д. Метод дает возможность получить легированные пленки, что позволяет целенаправленно изменять их физические свойства (электропроводность, фотопроводимость, спектры оптического поглощения и др.). Основным препятствием использования золь-гель метода является сложность химического процесса, связанного с многокомпонентностью состава. Однако современные разработки элементоорганической и коллоидной химии позволили использовать этот метод для получения тонких пленок активных диэлектриков сложного состава (например, сегнетоэлектриков [3]).

В настоящем сообщении приводятся результаты работы по разработке метода химической гомогенизации и синтезу кристаллических пленок структуры силикосиленина $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ золь-гель методом и исследованию их свойств.

Методы получения тонких пленок SiO_2 и Bi_2O_3 из растворов легко гидролизующихся и термически диссоциирующих соединений описаны в [4]. В качестве прекурсоров обычно использовались растворы тетраэтоксисилана и нитрата висмута. Стабильность таких растворов обеспечивалась добавлением сильных кислот (HCl , HNO_3 и др.). Следует отметить, что растворы нитрата висмута в органических растворителях образуют осадки, обладают невысокой стабильностью, что затрудняет приготовление растворов с точной концентрацией по висмуту. Получить устойчивые Bi-Si-прекурсоры для синтеза пленок $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ на основе описанных методов не представляется возможным. Можно предположить, что использование 1,3-дикетонов в качестве стабилизирующих добавок или даже растворителей повысит стабильность растворов, содержащих тетраэтоксисилан и нитрат висмута в необходимом для синтеза пленки $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ стехиометрическом соотношении.

В данной работе для получения пленки состава $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в качестве исходных реактивов использовались нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (осч), тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (чда), этоксиэтанол $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (чда), ацетилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (чда) и азотная кислота марки (чда). Жидкие реактивы перед употреблением перегоняли. Нитрат висмута растворяли в этоксиэтаноле при 30°C , прибавляли азотную кислоту и ацетилацетон. Полученный раствор смешивали с раствором тетраэтоксисилана в этоксиэтаноле и выдерживали 24 часа. Стабильность конечного раствора (прекурсора) составляла 1 месяц. В работе использовались растворы с содержанием 2–3% нитрата висмута. В качестве подложки использовались полупроводниковый кремний и плавленый кварц. Прекурсор наносили на вращающуюся со скоростью 3000 об/мин подложку, сушили на воздухе и обжигали при 400°C . Для получения заданной толщины наносили последовательно нужное количество слоев, промежуточно обжигая каждый слой при 400°C . Толщина пленки оценивалась взвешиванием и составляла для 6 слоев $\sim 0.23 \mu\text{m}$. Формирование кристаллической

Дифрактометрические данные для пленки и кристаллического порошка состава $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Измельченный кристалл					Пленка		
№	2Θ	$d, \text{Å}$	I_{rel}	hkl	2Θ	$d, \text{Å}$	I_{rel}
1	21.75	4.081	6	211	21.45	4.17	100
2	28.05	3.19	55	310	27.65	3.24	90
3	33.2	2.70	50	321	32.8	2.73	95
4	35.5	2.536	10	400	35.15	2.56	20
5	43.9	2.067	10	422	43.35	2.094	40
6	45.8	1.984	20	510	45.25	2.05	40
				431			
7	52.9	1.746	100	440	52.15	1.759	20
8	56.05	1.645	25	611	55.3	1.664	20
				532			

структуры силикосилленита осуществляли термическим обжигом при 650°C . Вермя выдержки составляло 1 час.

Для идентификации состава пленки записывались дифрактограммы пленки, подложки и порошка из монокристалла BSO, выращенного методом Чохральского. Для записи использовался дифрактометр ДРОН-2.0 с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ излучением. В таблице приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов, наблюдаемых на пленке и кристаллическом порошке BSO. Здесь же даны индексы hkl для рефлексов порошка, проиндексированных с учетом пространственной группы (T^3) и параметра решетки ($a = 10.1 \text{ Å}$) кристалла BSO [5].

Наличие интенсивных пиков на дифрактограмме пленки говорит о ее кристаллическом строении, а близость значений межплоскостных расстояний пленки и порошка свидетельствуют о принадлежности пленки к структурному типу $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, к которому относится BSO. Отметим, что на дифрактограмме пленки отсутствуют следы стеклообразования, а влияние подложки из плавяного кварца отражается в виде размытого максимума в области малых углов. Сравнение интенсивности линий пленки и порошка указывает на текстурированность пленки. Как видно из таблицы, в пленке преобладает преимущественная ориентировка кристаллов, в которых атомные плоскости $\{211\}$ параллельны плоскости подложки. Это типично для объемноцентрированных кристаллов, где эти плоскости являются плоскостями двойникования. Направление плоскостей упаковки $\langle 111 \rangle$ лежит в этой плоскости, и при деформации система $\{211\}\langle 111 \rangle$ часто характеризует текстуру материала.

Удельная проводимость полученных пленок при комнатной температуре $\sigma \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, а ее энергия активации составляет примерно 0.44 eV . Подвижность носителей заряда была определена по квадратичным участкам ВАХ с применением соотношений, характерных для токов, ограниченных пространственным зарядом. При $T = 20^\circ\text{C}$ подвижность носителей заряда составляет $10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ и с ростом температуры экспоненциально увеличивается.

Спектры пропускания пленки на подложке из плавяного кварца записаны на спектрофотометре SPECORD-M40 в диапазоне длин волн $0.2\text{--}0.7 \mu\text{m}$ при комнатной температуре. Как видно из рис. 1, прокаливание на воздухе существенно повышает прозрачность полученных пленок. Значения оптического пропускания отожженной пленки использовались для расчета коэффициента поглощения α . Применялась формула [6]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{2TR^2}{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2} \right], \quad (1)$$

где d — толщина пленки, T — коэффициент пропускания, R — коэффициент отражения полученной композиции. Последний находился из соотношения [6]

$$(1-R) = (1-R_l)(1-R_q)(1-R_{l-q}). \quad (2)$$

В процессе вычислений в качестве R_l использован коэффициент отражения кристалла BSO по данным ра-

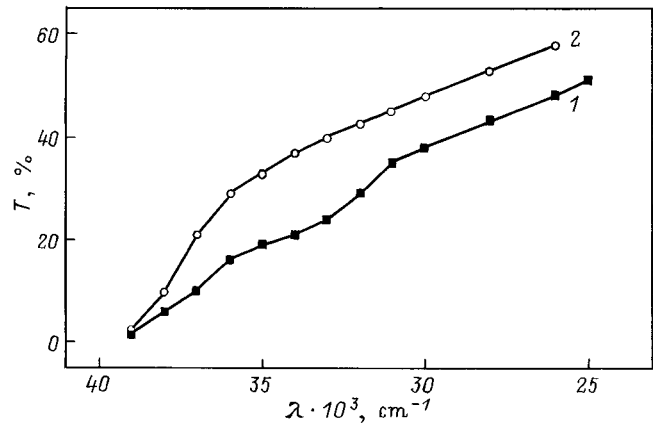


Рис. 1. Спектры оптического пропускания пленки $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: 1 — свежеприготовленная пленка, 2 — пленка после отжига при 750°C .

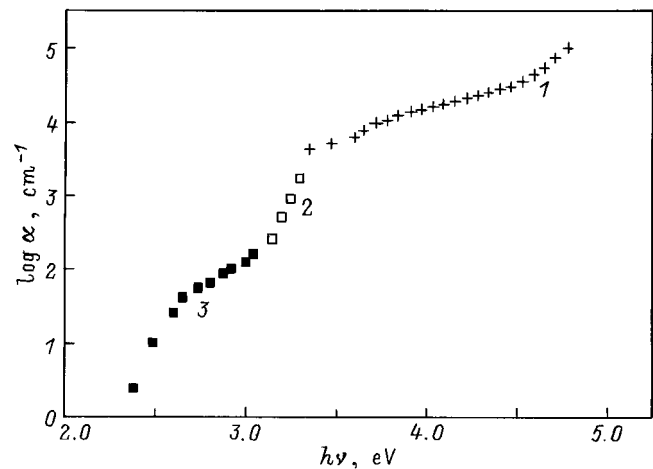


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: 1 — золь-гель пленки, 2 — по данным работы [6], 3 — объемный монокристалл $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

боты [7]. Коэффициент отражения кварцевой подложки рассчитан по формуле Френеля с использованием значений коэффициента преломления кварца n_q [5], а коэффициент отражения границы раздела пленка-кварц вычислялся как

$$R_{l-q} = \frac{n_l - n_q}{n_l + n_q},$$

где

$$n_l = \frac{1 + \sqrt{R_l}}{1 - \sqrt{R_l}}.$$

Формула (1) применима пока толщина образца превышает длину волны оптического излучения в кристалле ($\bar{\lambda} = \lambda/n_l$). Это условие в нашем случае довольно хорошо выполняется для $\lambda \leq 370$ nm, где $n_l \approx 3.3$. При более длинных волнах коэффициент преломления резко уменьшается [7] и α становится почти независимым от λ , колеблясь вокруг значения $\approx 2 \cdot 10^3$ cm⁻¹, что не согласуется с результатами на объемных кристаллах.

Полученная таким образом спектральная зависимость коэффициента поглощения BSO приведена на рис. 2 (кривая 1). Поскольку в литературе отсутствуют данные для этого энергетического диапазона, здесь же приведены значения α при меньших энергиях квантов по данным работы [7] (кривая 2), а также результаты наших исследований поглощения на объемных кристаллах BSO (кривая 3). Последние хорошо согласуются с результатами [8]. Как видно из рис. 2, спектральная зависимость коэффициента поглощения полученных в настоящей работе золь-гель методом пленок BSO довольно хорошо согласуется со спектрами, определенными с использованием объемных кристаллов.

Таким образом, результаты кристаллографических и оптических исследований позволяют сделать заключение о том, что пленки, полученные золь-гель методом, являются кристаллическими и имеют состав Bi₁₂SiO₂₀.

Список литературы

- [1] В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Наука, Новосибирск (1990). 160 с.
- [2] Sh.M. Efenliev, V.E. Bagiev, A.Ch. Zeinally, V.M. Skorikov. Phys. Stat. Sol. (a) **50**, Pk141 (1978).
- [3] S.Z. Swartz, V.E. Wood. Ferroelectric thin films. Condensed matter news 1 5, 4 (1992).
- [4] А.В. Суйковская. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Химия, Л., (1971). 200 с.
- [5] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [6] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.
- [7] А.А. Реза, Д.Б. Сенулене, В.А. Беляев, Е.И. Леонов. Письма в ЖТФ **5**, 8, 465 (1979).
- [8] S.L. Hou, R.B. Laner, R.E. Aldrich. J. Appl. Phys. **44**, 6, 2652 (1973).