

УДК 535.37

С.Л. Хрипко, канд. фіз.-мат. наук, О.Є. Кудіна

Дослідження структурних та оптичних властивостей нанокристалічних плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$

Вивчались структурні та оптичні властивості плівок діоксиду олова, виготовлених за методом пульверизації водно-спиртового розчину чотирихлористого олова з додаванням фтористого амонію. Наведені результати морфології, впливу температури осадження плівок і концентрації фтору на опір, рухливість та концентрацію носіїв заряду, спектри пропускання. Отримані високі значення критерію якості свідчать про оптимальність технологічних режимів пульверизації.

Structural and optical investigation of tin oxide films properties was studied. The films were prepared from $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NH_4F using spray pyrolysis technique. Influence of the substrate temperature and fluorine concentration on resistances, mobility, carrier concentration and transmittance is discussed. High performance criterion of spray pyrolysis was received by optimization of regimes.

Вступ

Прозорі провідні оксиди інтенсивно вивчаються внаслідок їх різноманітних застосувань в електронних приладах [1-3], зокрема у сонячних елементах [4]. Їх питомий опір становить від десятків до тисяч Ом, а оптичні властивості визначаються прозорістю у видимій області спектру (>80%) та значним коефіцієнтом заломлення (>1,90) [5]. Плівки SnO_2 мають дуже добру адгезію до напівпровідникових та діелектричних підкладок. Оксид олова – це напівпровідник n-типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ [6]. Провідність n-типу SnO_2 пов'язана з нестехіометрією хімічного складу, обумовленою кисневими вакансіями у об'ємі напівпровідника [7]. Існуючі зараз методи виготовлення тонких плівок оксиду олова можна розподілити на дві групи: фізичні та хімічні. До фізичних відносять катодне розпилення, магнетронне напылення, реактивне ВЧ-розпилення, термічне випаровування у вакуумі, електронно-променеве випаровування. Хімічні методи такі: хімічне газове осадження, пульверизація, золь-гель метод [8]. З точки зору мінімальних матеріальних витрат, невеликих температур осадження, відсутності наступних термообробок метод пульверизації має певні переваги. Для практичної реалізації процесу пульверизації були проаналізовані різні конструкції си-

стем та обрана за базову система з вертикальним напрямом падіння струменя на поверхню. Для покращення електрофізичних та оптичних параметрів плівок SnO_2 використовують різні легуючі домішки. Найбільш поширеними домішками є індій, фтор, сурма, кадмій, цинк та інші [9-12]. Легування фтором має більшу перевагу над іншими матеріалами з точки зору отримання більш високої прозорості при невеликому опорі [13].

Мета роботи полягає в вивченні впливу умов проведення процесу на структурні та оптичні властивості плівок оксиду олова, які були легувані фтором.

Експеримент

Проведення експериментів з виготовлення плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ здійснювалось на експериментальному устаткуванні, яке складається з трьох елементів: системи пульверизації, нагрівач, системи вентиляції. Система пульверизації складається з компресора, манометрів, трубопроводів, системи подавання розчину, реакційної камери з кварцу, розпилювача, системи пересування розпилювача. До нагрівача належать: термостат, нагрівальний елемент, термopара хромель-алюмелева, контролер температури. Вентиляція реакційної камери здійснюється за допомогою системи трубопроводів та вентилятора.

Головні параметри процесу осадження плівок такі: точність вимірювання температури - не гірше $\pm 5\%$; тиск кисню на виході з балону - 0,1 МПа; швидкість потоку розчину під час пульверизації підтримувалась на рівні 7-10 мл/хв.; відстань від сопла розпилювача до поверхні пластини була встановлена експериментальним шляхом 23 см; діаметр отвору сопла, з якого розпилюється розчин, не перевищував 0,5 мм. Кисень використовувався як газ-носії і подавався переривчасто через 3-4 с для запобігання охолодження поверхні пластини. Процес пульверизації тривав протягом 4 хв. при разовому розпиленні протягом 5-7 с. Компресор підтримував тиск повітря близько 5 кПа. Швидкість потоку розчину становила 5 мл/хв. Осадження плівок відбувалось при температурах 380°C , 460°C й 500°C на поверхню скляних (4 см \times 4 см) та кремнієвих (76 мм) пластин. Товщина досліджуваних у роботі плівок становила 20-600 нм.

Приготування розчину здійснювали розчиненням 2,3 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у 5 мл 2М HCl . Розчинення суміші відбувалось у 20 мл етилового спирту. Для легування фтором, був використаний фтористий амоній (NH_4F), який додавався до розчину в означених пропорціях ($\text{F}:\text{Sn}$, ваг.%) від 5 ваг.% до 25 ваг.%. Перед початком виконання процесу пульверизації розчин прогрівався до 90°C протягом 15 хв.

Товщина (d) виготовлених плівок SnO_2 вимірювалась за допомогою профілографа-профілометра Тенсор Р-10. Спектри пропускання плівок реєструвались за допомогою спектрофотометра Hitachi U-4100 UV-VIS-NIR у діапазоні довжин хвиль 500-2500 нм. Дослідження структури плівок виконувалось з використанням рентгенівського дифрактометра Bruker D8 Advance при кімнатній температурі, з монохроматором $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Сканування рентгенівських промінів здійснювалось в діапазоні $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Точність встановлення кутів $0,005^\circ$. Режим роботи прискорювача був 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір (R_{\square}) плівок вимірювали за допомогою чотиризондового метода, а питомий опір визначали, як $\rho=R_{\square} \cdot d$ [14].

Вплив концентрації фтору (N_F) на поверхневий та питомий опори плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених за температурами 380°C , 460°C , 500°C , показано на рис.1 та рис.2. Плівки, які були отримані за розробленими режимами мали гладку поверхню без наявності плям, сторонніх частинок, порожнин.

Величини R_{\square} та ρ монотонно зменшуються при збільшенні N_F у первинному розчині. Мінімальні значення $R_{\square}=1,85 \text{ Ом/кв.}$ та $\rho=2,40 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ досягаються при $N_F = 17 \text{ ваг.}\%$ і температурі поверхні підкладки $t = 460^\circ\text{C}$. Потім збільшення N_F приводить до зростання опору плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$. Зростання кількості іонів фтору у розчині сприяє падінню величини опору плівки до відповідного значення, тому що аніони F^- у решітці $\text{SnO}_2:\text{F}$ заміщують аніони O^{2-} , які сприяють утворенню додаткової кількості вільних носіїв – електронів. Подальше збільшення $N_F > 17 \text{ ваг.}\%$ може бути пов'язано з досягненням межі розчинності фтору у решітці діоксиду олова. Додаткові атоми фтору вже не займають відповідні положення у вузлах решітці SnO_2 і не сприяють утворенню додаткових електронів, а навпаки збільшують розупорядкованість решітки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв, що сприяє зростанню значень опору.

Для ідентифікації і кількісного визначення кристалічних фаз та вивчення структури й розміру кристалітів а також якості, однорідності тонких плівок використовувався скануючий елект-

ронний мікроскоп (SEM). Основними структурними параметрами плівки є розмір і орієнтація кристалітів, що формують поверхню. В зв'язку з цим ми досліджували розміри зерен і текстуру тонких плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ і їх залежність від умов отримання. Середній розмір кристалітів визначався по формулі Шеррера.

Виявилось, що текстура отриманих плівок залежить істотно від товщини плівки і температури їх осадження. На Рис.3 наведені результати сканування отриманих плівок.

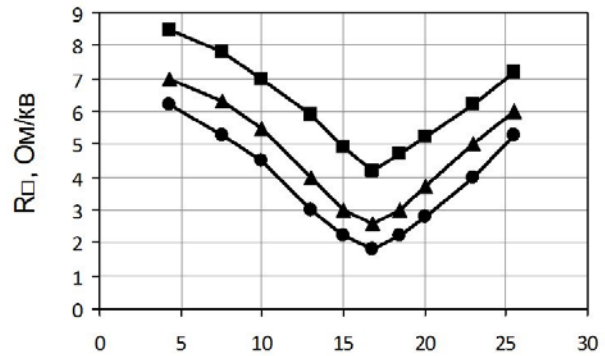


Рис. 1. Залежності поверхневого опору від концентрації фтору при різних температурах осадження: \blacksquare – 380°C ; \bullet – 460°C ; \blacktriangle – 500°C та товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ $d = 600 \text{ нм}$.

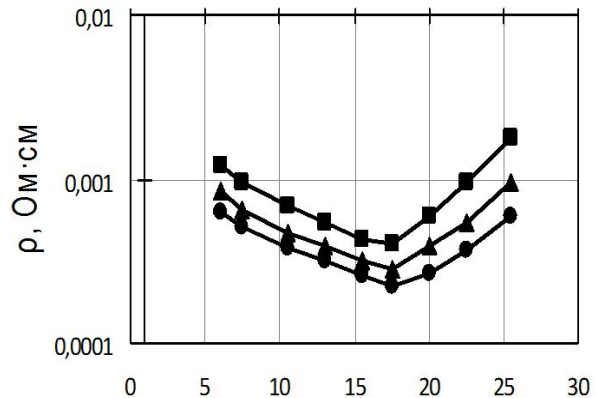


Рис. 2. Залежності питомого опору від концентрації фтору при різних температурах осадження: \blacksquare – 380°C ; \bullet – 460°C ; \blacktriangle – 500°C та товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ $d = 600 \text{ нм}$.

Очевидно, що із зростанням товщини плівок відбувається зміна домінуючої орієнтації кристалітів, що формують матрицю плівки. Цей факт є важливим з погляду забезпечення необхідної структури. Одержані нами плівки є щільними. Зміна орієнтації кристалітів активної поверхні, може привести до зміни енергії процесів адсорбції.

Спектри пропускання (T) та відбивання плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених при різних концентраціях фтору при температурі підкладки 460°C наведені на рис.4.

Пропускання із збільшенням кількості фтору зростає і досягає найбільших величин у діапазоні довжин хвиль 700-1100 нм. Так, за концент-

рації фтору 15% пропускання становить 82%, а за концентрації фтору 25% – 88%. Зменшення пропускання в інфрачервоному діапазоні за даними роботи пов'язують з збільшенням рівня легування фтором плівок. На довжинах хвиль 500-1000 нм плівки SnO₂:F мають більше відбиття, ніж плівки з концентрацією фтору 5%, але на довжинах хвиль, що перевищують 1500 нм, мінімальне відбиття (20%) мають плівки з концентрацією фтору 5%.

Для практичного застосування плівок SnO₂:F у сонячних елементах потрібно досягати найбільших значень пропускання та електропровідності. На жаль, ці параметри корелюють між собою

оберненопропорційно. Тому потрібно встановлювати оптимальну величину для цих параметрів за допомогою критерію якості (figure of merit) [15]: $\Phi_{TC} = T^{10}/R_{\square}$, де T – пропускання на відповідній довжині хвилі; R_{\square} – поверхневий опір. Показник 10 введений для того, щоб збільшити варіації у величині T порівняно з R_{\square} , тому що варіації T значно менші, ніж R_{\square} . У таблиці для порівняння наведені окремі значення параметрів, які досліджувались в роботі. Оптимальними на наш погляд технологічними параметрами процесу пульверизації є такі: температура – 460^oC, концентрація фтору – від 13 ваг.% до 17 ваг.%.

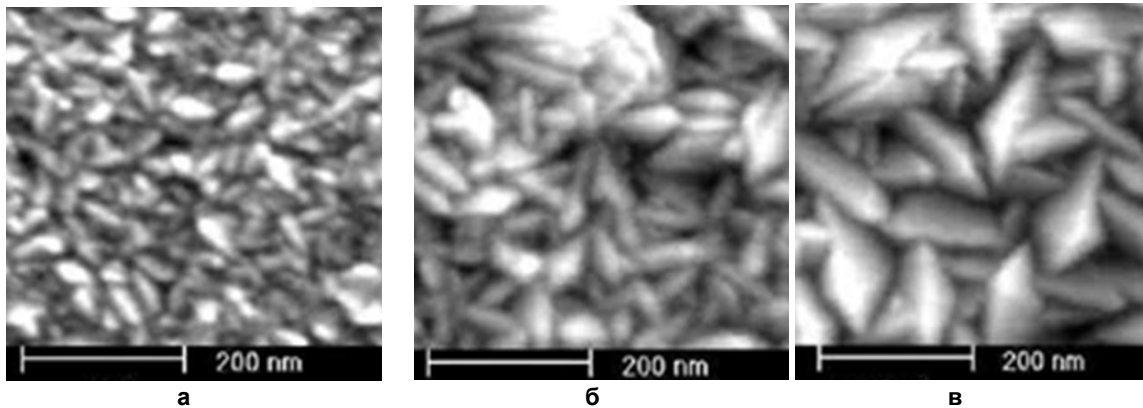


Рис. 3. Мікрофотографії тонких плівок SnO₂:F отриманих при t=600^oC : а) d = 42 нм; б) d = 250 нм; в) d = 600 нм

Таблиця 1. Електрооптичні властивості виготовлених плівок SnO₂:F

Параметри	[F]/[Sn], ваг.%				t, ^o C
	5	10	15	20	
R _□	8,35	6,85	4,90	5,30	380
	6,15	4,70	2,10	3,00	460
	7,05	5,40	3,20	3,80	500
ρ, Ом•см, x10 ⁻⁴	11,00	7,50	6,20	6,50	380
	7,00	6,50	2,80	2,90	460
	8,50	5,20	3,50	3,80	500
μ, см ² /(В•с)					380
	37,00	31,00	27,00	24,00	460
					500
n, 1/см ² , x10 ²¹					380
	0,70	1,40	4,00	5,00	460
					500
Φ					380
	0,00916	0,01558	0,06545	0,06562	460
					500
d, нм	600	600	600	600	380
	600	600	600	600	460
	600	600	600	600	500
T					380
	0,75	0,77	0,82	0,85	460
					500

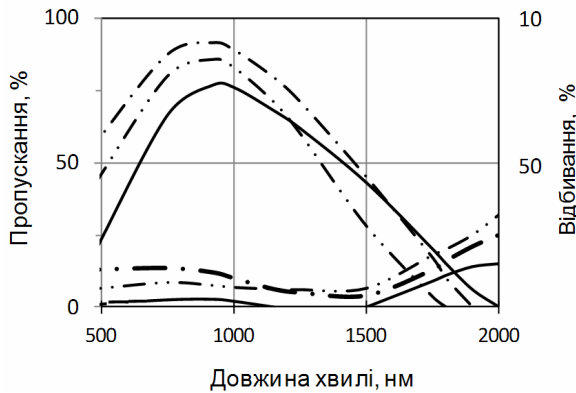


Рис.4. Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2\text{:F}$, виготовлених за різними концентраціями фтору: (—) 5 ваг.%; (---) 15 ваг.%; (-·-·-) 25 ваг.% при температурі 460°C .

Висновки

У роботі показана можливість виготовлення тонких плівок $\text{SnO}_2\text{:F}$ з використанням технології пульверизації спиртово-водного розчину на основі SnCl_4 . Отримано плівки товщиною 600 нм, які мають такі найкращі значення електрооптичних параметрів: поверхневий опір – 1,85 Ом/кв, питомий опір – 2,4 Ом·см, рухливість носіїв – $37 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, концентрацію носіїв – $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, оптичне пропускання – 85%.

Література

1. *Ferekides C.S., Mamazza R., Balasubramanian U., Morel D.L.* Transparent conductors and buffer layers for CdTe thin film solar cells // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.480-481. – P.466-470.
2. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // *Surface Science reports*. – 2003. – V.48. – P.53-229.
3. *Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R.* Luminescent properties of Mn^{2+} -doped SnO_2 nanoparticles // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2003. – V.6. – P.882-885.
4. *Lee J.Y.* Application of various surface passivation layers in solar cells // *Journal of the Korean physical society*. – 2004. – V.45. – №2. – P.558-563.
5. *Giani E., Kelly R.* A study of SnO_2 thin Films formed by sputtering and by anodizing // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1974. – V.121. – №3. – P.394-399.
6. *Домашевская Е.П., Рябцев С.В., Тутов Е.А., Юраков Ю.А., Чувенкова О.А., Лукин А.Н.* Оптические свойства нанослоев SnO_{2-x} // *Письма в журнал технической физики*. – 2006. – Т.32. – №18. – С.7-12.
7. *Samson S., Fonstad C.G.* Defect Structures and electronic donor levels in stannic oxide crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – V.44. – P.4618-4621.
8. *Суйковская А.В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. –Л.: Химия, 1971. – 198с.
9. *Elangovan E., Ramamurthi K.* A study on low cost high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films // *Applied Surface Science*. – 2005. – V.249. – №1-4. – P.183-196.
10. *Thangaraju K.* Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO_2 thin films from SnCl_2 precursor// *Thin Solid Films*. – 2002. – V.402. – №1-2. – P.71-78.
11. *Shanthi S., Subramanian C., Ramasamy P.* Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films. // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V.197. – №4. – P.858-864.
12. *Elangovan E., Ramamurthi K.* Optoelectronic properties of spray deposited $\text{SnO}_2\text{:F}$ thin films for window materials in solar cells // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2003. – V.5. – №1. – P.45-54.
13. *Geoffroy C., Campet G., Menil F., Portier J., Salardenne J., Couturier G.* Optical and electrical properties of $\text{SnO}_2\text{:F}$ thin films obtained by r.f. sputtering with various targets // *Active and Passive Electronic Components*. – 1991. – V.14. – P.111-118.
14. *Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В.* Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.
15. *Yusta F.J., Hitman M.L., Shamlian S.H.* CVD preparation and characterisation of tin dioxide films for electrochemical application // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – V.7. – №8. – P.1421-1427.