

**ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SnO₂:F,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПУЛЬВЕРИЗАЦІЇ**

Є.Я. Швець, С.Л. Хрипко, Є.І. Зубко
Запорізька державна інженерна академія
пр. Леніна, 226, м Запоріжжя, 69006

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

ВСТУП

Прозорі провідні оксиди інтенсивно вивчаються внаслідок їх різноманітних застосувань в електронних приладах [1-6], зокрема у сонячних елементах [7-9]. Ці плівки хімічно інертні, мають механічну твердість та термічну стійкість. Їх опір становить від десятків до тисяч Ом, а оптичні властивості визначаються прозорістю у області спектру між 380-700 нм (> 80%) та значним коефіцієнтом заломлення (>1,90) [10-12]. Плівки SnO₂ мають добру адгезію до напівпровідникових та діелектричних підкладок. Оксид олова – це напівпровідник n-типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ [13]. Провідність n-типу SnO₂ пов'язана з нестехіометрією хімічного складу, обумовленою кисневими вакансіями у об'ємі напівпровідника [14-15]. Методи виготовлення тонких плівок оксиду олова, що існують сьогодні, можна розподілити на дві групи: фізичні та хімічні. До фізичних відносять катодне розпилення, магнетронне напилення, реактивне ВЧ-розпилення, термічне випаровування у вакуумі, електронно-променеве випаровування. Хімічні методи поділяють на наступні: хімічне газове осадження, пульверизація, золь-гель метод та ін. [16-23]. 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 систем [24-28] та обрана за базову система з вертикальним напрямом падіння струменя на поверхню. Для покращення електрофізичних та оптичних параметрів плівок SnO₂ використовують різні легуючі домішки. Найбільш поширеними домішками є індій, фтор, сурма, кадмій, цинк та інші [29-32]. Легування фтором має більшу перевагу над іншими домішками з точки зору отримання більш високої прозорості при невеликому опорі [23].

МЕТА РОБОТИ

Вивчення впливу умов проведення процесу на оптичну прозорість та електричну провідність плівок оксиду олова, легованих фтором.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Проведення експериментів з виготовлення плівок SnO₂:F здійснювалось на експериментальному устаткуванні, яке складається з трьох елементів: системи пульверизації, нагрівника, системи вентиляції. Система пульверизації складається з компресора, манометрів, трубопроводів, системи подавання розчину, реакційної камери з кварцу, розпилювача, системи пересування розпилювача. До складу нагрівника

входить: термостат, нагрівний елемент, термопара хромель-алюмелева, контролер температури. Вентиляція реакційної камери здійснювалася за допомогою системи трубопроводів та вентилятора.

Головні параметри процесу осадження плівок наступні: точність вимірювання температури становила не гірше $\pm 5\%$; тиск кисню на виході з балону складав 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 і складала 23 см; діаметр отвору сопла, з якого розпилюється розчин не перевищував 0,5 мм. Кисень використовувався як газ-носіє 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×4 см) та кремнієвих (76 мм) пластин. Товщина досліджуваних у роботі плівок становила 600 нм.

Приготування розчину здійснювали розчиненням 2,3г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у 5 мл 2М НСl. Розчинення суміші відбувалось у 20 мл етилового спирту. Для легування фтором, у якості його джерела був використаний фтористий амоній (NH_4F), який додавався до розчину у означених пропорціях (F: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 Tencor P-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 CuK_1 випромінюванням ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Режим роботи прискорювача був 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір (R_{\square}) плівок вимірювали за допомогою чотиризондового метода з використанням приладу ИУС-3, а питомий опір визначали, як $\rho = R_{\square} \cdot d$ [33]. Рухомість та концентрація носіїв заряду визначались за методом Холла [34].

Точність вимірювання опору, товщини та температури й відносна похибка вимірювання струму становить $\pm 0,5+0,1\%$, а напруги $\pm 0,5+0,15\%$; точність профілометра - 1 А; точність вимірювання температури - 1°C.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вплив концентрації фтору на поверхневий та питомий опори плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених при температурах 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 $T_n=460^\circ\text{C}$. Подальше 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 [30].

Подальше збільшення $N_F > 17$ ваг.% може бути пов'язано з досягненням межі розчинності фтору у решітці діоксиду олова. Додаткові атоми фтору вже не займають відповідні положення у вузлах ґратки SnO_2 і не сприяють утворенню додаткових електронів, а навпаки збільшують розупорядкованість решітки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв у забороненій зоні, що сприяє зростанню значень опору [35] матеріалу.

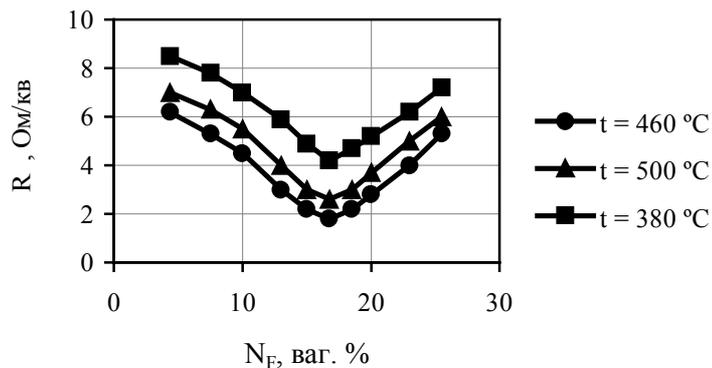


Рисунок 1 - Залежності поверхневого опору від концентрації фтору при різних температурах осадження та товщині плівки $\text{SnO}_2:F$ $d = 600$ нм

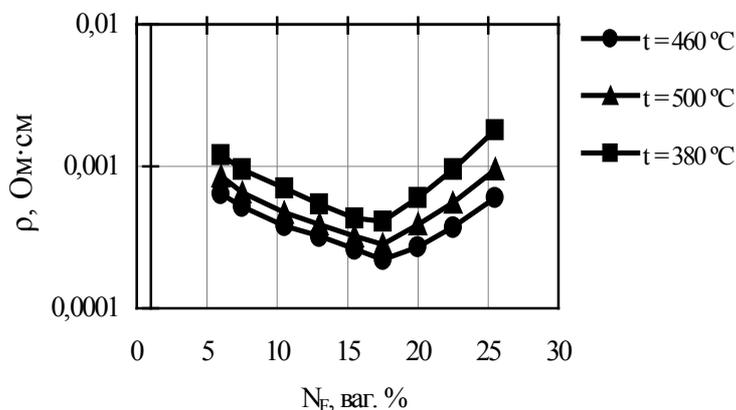


Рисунок 2 - Залежності питомого опору від концентрації фтору при різних температурах осадження та товщині плівки $\text{SnO}_2:F$ $d = 600$ нм

На рис.3 зображені залежності рухомості Холла та концентрації носіїв заряду від кількості легуючого компоненту у розчині при температурі підкладки 460°C .

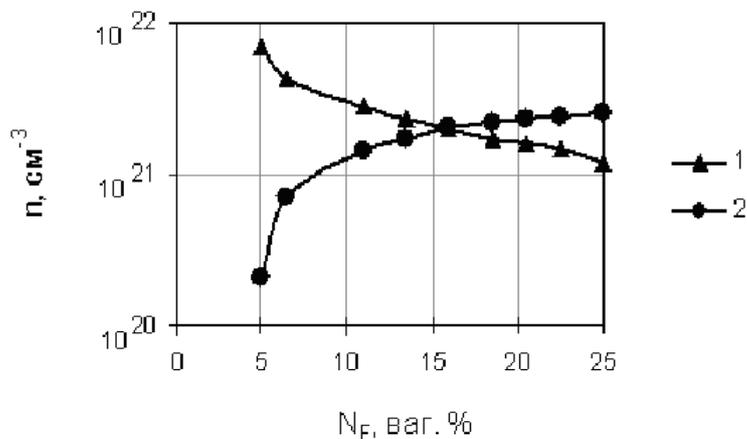


Рисунок 3 - Залежності концентрації (●) та рухомості (▲) носіїв заряду від концентрації фтору при температурі осадження: 460°C та товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ $d=600$ нм

Можна бачити зменшення значень рухомості Холла та зростання концентрації носіїв заряду при збільшенні кількості атомів фтору у розчині. Ці залежності описуються відомою формулою $\rho = (n \cdot e \cdot \mu_n)^{-1}$ [36].

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

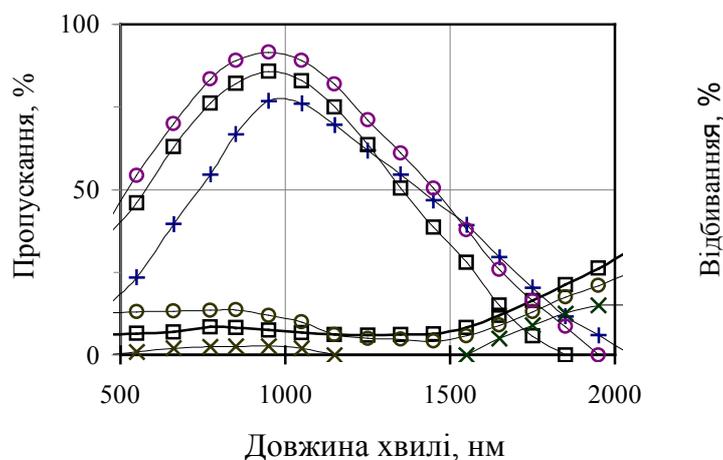


Рисунок 4 - Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених за різними концентраціями фтору: (-x-) 5 ваг.%; (-o-) 15 ваг.%; (-□-) 25 ваг.% при температурі 460°C

Пропускання плівок SnO_2 із збільшенням кількості фтору зростає і досягає найбільших величин у діапазоні довжин хвиль 700-1100 нм. Так, при концентрації фтору 15% пропускання становить 82%, а при концентрації фтору 25% – 88%. Зменшення пропускання плівок у

інфрачервоному діапазоні за даними роботи [37] пов'язується зі збільшенням рівня легування фтором плівок. На довжинах хвиль 500-1000 нм плівки SnO₂:F мають більше відбивання ніж плівки з концентрацією фтору 5%, але на довжинах хвиль, які перевищують 1500 нм мінімальне відбивання (20%) мають плівки з концентрацією фтору 5%.

Для практичного застосування плівок SnO₂:F у сонячних елементах потрібно досягнути найбільших значень коефіцієнту пропускання та електропровідності шарів. На жаль, ці параметри корелюють між собою обернено-пропорційно. Тому потрібно встановити оптимальну величину цих параметрів за допомогою критерію якості (figure of merit) [38]: $\Phi_{TC} = T^{10}/R_{\square}$, де T – коефіцієнт пропускання на відповідній довжині хвилі; R_{\square} – поверхневий опір. Показник 10 введений для того, щоб збільшити варіації у величині T в порівнянні з R_{\square} , тому як варіації T значно менші ніж R_{\square} . В таблиці для порівняння приведені окремі значення параметрів, які досліджувались в роботі. Оптимальними на наш погляд технологічними параметрами процесу пульверизації є такі: температура – 460°C, концентрація фтору – від 13 ваг.% до 17 ваг.%.

Таблиця – Електро-оптичні властивості плівок SnO₂:F, виготовлених у роботі

Параметри	[F]/[Sn], ваг.%				T, °C
	5	10	15	20	
R _□ , Ом/□	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, *10 ⁻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, см ⁻³ , *10 ²¹					380
	0,70	1,40	4,00	5,00	460
					500
Φ _{ТС} , Ом ⁻¹					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

ВИСНОВКИ

У роботі продемонстрована можливість виготовлення тонких плівок SnO₂:F з використанням технології пульверизації спиртово-водного розчину на основі SnCl₄. Отримані плівки товщиною 600 нм, які мають наступні найкращі значення електрооптичних параметрів: поверхневий

опір – 1,85 Ом/кв, питомий опір – 2,4 Ом·см, рухомість носіїв – 37 см²/(В·с), концентрацію носіїв – 5·10²¹ см⁻³, оптичне пропускання – 85%.

SUMMARY

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES FILMS SnO₂:F, OBTAINED BY PULVERIZATSII

Shvets E., Khripko S., Zubko E.

Zaporozhye State Engineering Academy

Electrical and optical properties tin oxide films prepared from SnCl₄·5H₂O and NH₄F, using spray pyrolysis technique were studied. Effect of the substrate temperature and F concentration on resistances, mobility, carrier concentration, transmittance and figure of merit are presented in article. High values figure of merit by optimum regimes spray pyrolysis were received.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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. Korotchenkov G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report // *Sensors and Activators; B*. – 2007. – V.121. – P.664-678.
3. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Surface Science reports*. – 2003. – V.48. – P.53-229.
4. Gumus C., Ozkendir O.M., Kavak H., Ufuktepe Y. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method // *J. Optoelectronics and Advanced mater.* – 2006. – V.8, №1. – P.299-303.
5. Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Luminescent properties of Mn²⁺-doped SnO₂ nanoparticles // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2003. – V.6. – P.882-885.
6. Залеский В.Б., Леонова Т.Р., Гончаров О.В., Вікторов І.А., Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик // *ФХТТ*. – 2005. – Т.6, №1. – С.44-49.
7. Lee J.Y. Application of various surface passivation layers in solar cells // *J. Korean phys. society*. – 2004. – V.45, №2. – P.558-563.
8. Рожков В.А., Родионов М.А., Гур'янов А.М., Пашин А.В. Просветляющие свойства пленок оксидов гольмия и скандия // *Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия*. – 2005. – №2(36). – С.200-206.
<http://vestnik.ssu.samara.ru/est/2005web2/phys/200520204.pdf>
9. Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Fuhs W., Froitzheim A. Фотоэлектрические явления в солнечных элементах ZnO(ITO)/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al // *ФТП*. – 2002. – Т.36, №9. – С.1128-1132.
10. Giani E., Kelly R. A study of SnO₂ thin Films formed by sputtering and by anodizing // *J. Electrochem. Society*. – 1974. – V.121, №3. – P.394-399.
11. Senguttuvan T.D., Malhotra L.K. Sol-gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors // *Thin Solid Films*. – 1996. – V.289. – P.22-28.
12. Diaz-Flores L.I., Ramirez-Bon R., Mendoza-Galvan A., Prokhorov E., Gonzalez-Hernandez J. Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2003. – V.64. – P.1037-1042.
13. 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.
14. Samson S., Fonstad C.G. Defect Structures and electronic donor levels in stannic oxide crystals // *J. Appl. Phys*. – 1973. – V.44. – P.4618-4621.
15. Fonstad C.G., Rediker R.H. Electrical properties of high quality stannic oxide crystals // *J. Appl. Phys*. – 1971. – V.42. – P.2911-2918.
16. Суйковская А.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. –Л.: Химия, 1971. – 198с.
17. Huges J.L. Scale-up problems in electron-beam evaporation and sputtering // *J. of Vacuum Science and Technol.* – 1978. – V.15, №4. – P.1572-1579.
18. Черненко І.М., Чаковський К.В., Тарасенко Ю.С. Структурні властивості плівок оксидів олова і цинку // *ФХТТ*. – 2003. – Т.4, №3. – С.466-469.

19. Yusta F.J., Hitchman M.L., Shamlian S.H. CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V.7, №8. – P.1421-1427.
20. Mulla I.S., Soni H.S., Rao V.J., Sinha A.P.B. Deposition of improved optically selective conductive in oxide films by spray pyrolysis // *J. Mater. Science.* – 1986. – V.21, №4. – P.1280-1288.
21. Geraldo V., Scalvi L.V.A., Morais E.A., Santilli C.V., Pulcinelli S.H. Sb doping effects and oxygen adsorption in SnO₂ thin films deposited via sol-gel // *Materials Research.* – 2003. – V.6, №4. – P.451-456.
22. Козыркин Б.И., Бараненков И.В., Кошценко А.В., Голованов Н.А. Методы получения прозрачных проводящих покрытий на основе оксида олова (IV) // *Зарубежная радиоэлектроника.* – 1984. – №10. – С.69-86.
23. Geoffroy C., Campet G., Menil F., Portier J., Salardenne J., Couturier G. Optical and electrical properties of SnO₂:F thin films obtained by r.f. sputtering with various targets // *Active and Passive Electronic Components.* – 1991. – V.14. – P.111-118.
24. Ilıcan S., Caglar Y., Caglar M. X-ray diffraction studies of undoped and in-doped Cd_{0.22}Zn_{0.78}S films deposited by spray pyrolysis // *J. Arts and sciences.* – 2005. – №3. – P.85-94.
25. Mooney J.B., Radding S.B. Spray pyrolysis processing // *Annual Review of Material Science.* – 1982. – V.12. – P.81-101.
26. Pommier P., Gril C., Marucchi J. Sprayed films of indium tin oxide and fluorine doped tin oxide of large surface area // *Thin Solid Films.* – 1981. – V.77, №1-3. – P.91-98.
27. Rozati S.M., Habibi M., Mishihoja S.L., Sayigh A.A.M. Design and construction of spray pyrolysis system for characterization of tin oxide films // *World Renewable Energy Congres: The Energy for the 21-st century, Brighton.* – 2000. – P.275-278.
28. Lee Y., Kim H., Roh Y. Deposition of ZnO thin films by the ultrasonic spray pyrolysis technique // *Jap. J. Appl. Phys. Part 1.* – 2001 – V.40, №4A. – P.2423-2428.
29. 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.
30. Thangaraju K. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor // *Thin Solid Films.* – 2002. – V.402, №1-2. – P.71-78.
31. 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.
32. Elangovan E., Ramamurthi K. Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂:F thin films for window materials in solar cells // *J. Optoelectron. and Advanced Mater.* – 2003. – V.5, №1. – P.45-54.
33. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.
34. Ковтонюк М.Ф., Концевой Ю.А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1970. – 428с.
35. Shanthi E., Dutta V., Banerjee A., Chopra K.L. Electrical and optical properties of undoped and antimony doped tin oxide films // *J. Appl.Phys.* – 1980. – V.51, №12. – P.6243-6245.
36. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн.1. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
37. Ma H.L., Zhan D.Y., Ma P., Win S.Z., Li S.Y. Preparation and properties of transparent conducting indium tin oxide-films deposited by reactive evaporation // *Thin Solid Films.* – 1995. – V.263, №1. – P.105-110.
38. Yusta F.J., Hitchman M.L., Shamlian S.H. CVD preparation and characterisation of tin dioxide films for electrochemical application // *J. Materialschemistry.* – 1997. – V.7, №8. – P.1421-1427.

Е.Я. Швець, кандидат техн. наук,
професор кафедри фізичної та біомедичної
електроніки;

С.Л. Хрипко, кандидат фіз.-мат. наук,
професор кафедри програмування і
інформаційних технологій;

Е.И. Зубко, аспірант кафедри фізичної і
біомедичної електроніки

Надійшла до редакції 5 травня 2008 р.