

PACS numbers: 73.61. – r, 84.37. + q

ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПРОЗОРИХ ПЛІВОК SnO₂:Sb

С.Л. Хрипко

Класичний приватний університет,
вул. Жуковського, 70, 69123, Запоріжжя, Україна

Вивчались електричні та оптичні властивості плівок діоксиду олова, виготовлених за методом пульверизації водно-спиртового розчину чотирихлористого олова з додаванням трихлористої сурми. Наведені результати впливу температури осадження плівок і концентрації сурми на опір, рухомість та концентрацію носіїв заряду, спектри пропускання.

Ключові слова: ПЛІВКА ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОПІР, РУХЛИВІСТЬ, КОНЦЕНТРАЦІЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ, СПЕКТР ПРОПУСКАННЯ.

(Получено 21.04.2009, в отредактированной форме –20.07.2009)

1. ВСТУП

Відновлювальні енергетичні системи спроможні заповнити стрімко зростаючі енергетичні потреби без порушення екологічної рівноваги [1-3]. Безпосереднє перетворення енергії випромінювання в електричну енергію за допомогою фотоелектричних перетворювачів є одним із принципових шляхів до вирішення екологічних проблем [4-6].

Одним із шляхів підвищення коефіцієнта корисної дії фотоперетворювачів є використання широкозонних ($E_g \approx 2,0-3,7$ eV) напівпровідників, наприклад, In₂O₃, SnO₂, ZnO, In₂S₃, TiO₂, CdO, ITO, IFO та інших [7-13]. Вони мають добру прозорість (> 80 %) у видимому діапазоні довжин хвиль, значний коефіцієнт заломлення ($n \approx 1,6-2,3$), невеликі значення поверхневого опору ($R_{нов} \approx 10-70$ Ом/м²), різноманітність низькотемпературних технологічних методів виготовлення ($T \approx 390-970$ К) [14-18]. Властивості плівок широкозонних напівпровідників залежать від методів та умов їх виготовлення.

Відомо, що найбільш економічним та простим методом осадження прозорих провідних покриттів на основі SnO₂ є пульверизація розчинів SnCl₄ або SnCl₂ та SbCl₃ [19-24]. Пульверизація – це процес хімічного осадження, під час якого дрібні краплини речовини розчину спрямовуються на поверхню розігрітої пластини, де вони вступають у реакцію з утворенням суцільного покриття [25-29]. Властивості плівок SnO₂:Sb залежать від таких факторів, як температура процесу та концентрація розчинів. Збалансованість цих параметрів дозволяє отримувати плівки із заздалегідь керованими властивостями, з точки зору ефективного застосування у сонячних елементах.

Мета роботи полягала у вивченні впливу температури поверхні під час пульверизації та концентрації легуючого компонента на такі параметри, як поверхневий опір, питомий опір, концентрація носіїв, рухомість та оптичне пропускання.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Виготовлення плівок SnO₂:Sb здійснювалось на експериментальному устаткуванні, яке складається з трьох елементів: системи пульверизації, нагрівника, системи вентиляції. Система пульверизації: компресор, манометри, трубопроводи, система подавання розчину, реакційна камера з кварцу, розпилювач, система пересування розпилювача. До нагрівника належать: термостат, нагрівний елемент, термопара хромель-алюомелева, контролер температури. Вентиляція реакційної камери здійснюється за допомогою системи трубопроводів та вентилятора.

Головні параметри процесу осадження плівок такі: точність вимірювання температури становила не менше $\pm 5\%$; тиск кисню на виході з балона становив 0,1 МПа; швидкість потоку розчину під час пульверизації підтримувалася 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-носіє і подавався переривчасто через 3-4 с для запобігання охолодженню поверхні пластини. Процес пульверизації тривав протягом 25-40 с. Осадження плівок відбувалось при температурах 320 °С, 380 °С і 440 °С на поверхню скляних (4 см × 4 см) та кремнієвих (76 мм) пластин. Товщина досліджуваних у роботі плівок становила 500 нм.

Для очищення поверхні скла від забруднень спочатку виконувалося кип'ятіння пластин в розчині хромової суміші, яка становила 100 г K₂Cr₂O₇ на 1 л H₂SO₄, а потім - промивання в дистильованій воді. Для збіднення поверхневого шару скла від катіонів лужних металів пластини завантажували у 0,5 Н розчин азотної кислоти на три години. Потім відмивали у проточній дистильованій воді та сушили.

Приготування розчину здійснювали розчиненням в одному літрі етилового спирту 75 г SnCl₄ · 5H₂O (0,26М) та додаванням у розчин трихлористого олова (SbCl₃) для забезпечення необхідної концентрації сурми. Концентрація сурми (N_{Sb}) змінювалась від 0 до 6 ваг. %.

Товщина (d) виготовлених плівок SnO₂ 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 монохроматором CuK_α ($\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$). Режим роботи прискорювача був 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір ($R_{нов}$) плівок вимірювали за допомогою чотиризондового методу, а питомий опір визначали як $\rho = R_{нов} \cdot d$ [30]. Рухомість та концентрація носіїв заряду визначались за методом Холла [31].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Плівки, які були отримані за розробленими режимами, мали гладку поверхню без наявності плям, сторонніх частинок, порожнин. На рис. 1 та рис. 2 зображені концентраційні залежності поверхневого опору та питомого опору відповідно при трьох значеннях температури осадження. Незалежно від температури поверхні пластин на обох рисунках спостерігаються ідентичні поведінки кривих, а саме: при малих концентраціях сурми - круте спадання, досягнення мінімуму, а потім повільний підйом. Відомо, що сурма має два ступеня окиснення: +5 та +3

[32], тому у плівках SnO_2 вона може існувати у двох станах Sb^{5+} та Sb^{3+} . Введення невеликих концентрацій (Sb^{5+}) у ґратку SnO_2 супроводжується заміщенням Sn^{4+} у вузлах та збільшенням кількості вільних носіїв (електронів). Внаслідок цього поверхневий опір зменшується до певної межі (мінімуму). Потім при збільшенні концентрації сурми та досягненні межі розчинності Sb^{5+} у ґратці діоксиду олова вільні місця займає Sb^{3+} , який компенсує донорні рівні які були створені Sb^{5+} . Це веде до збільшення поверхневого опору, а відповідно і питомого опору. Мінімальні значення поверхневий та питомий опору набувають при концентрації сурми 1,9-2,0 ваг.% для трьох температур.

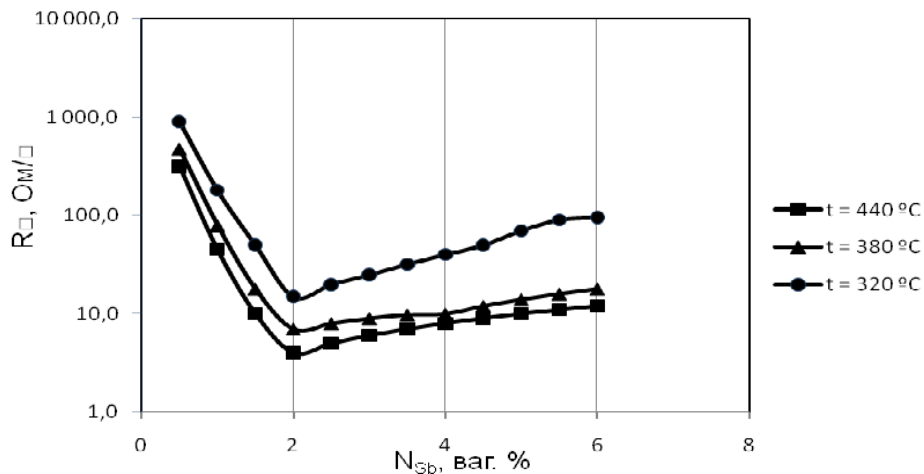


Рис. 1 - Залежності поверхневого опору від концентрації сурми при різних температурах осадження та товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ $d = 500$ нм

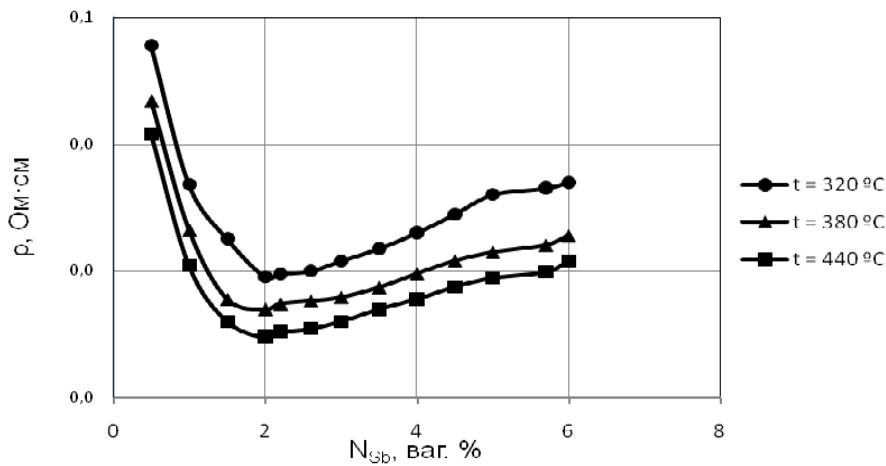


Рисунок 2 - Залежності питомого опору від концентрації сурми при різних температурах осадження та товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ $d = 500$ нм

Залежності рухомості (μ) та концентрації носіїв заряду (n) відповідно плівок SnO₂:Sb товщиною 500 нм від кількості сурми у розчині (N_{Sb}) та температури процесу зображені на рис. 3 та рис. 4.

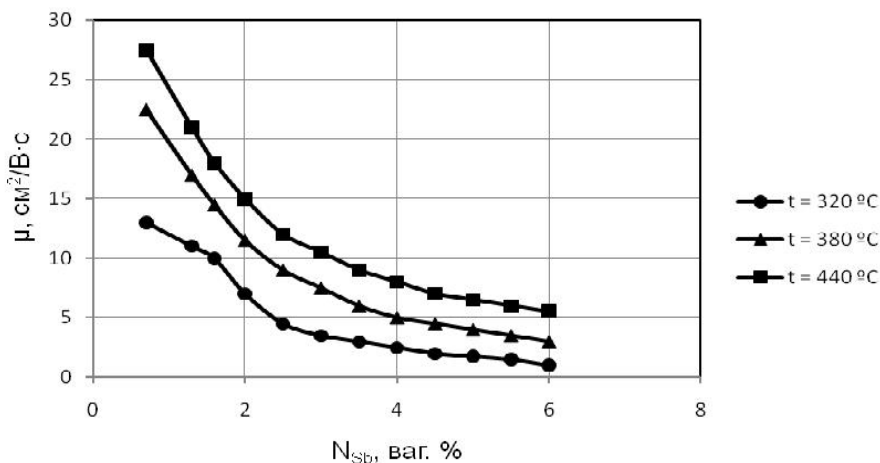


Рис. 3 - Залежності рухомості носіїв заряду від концентрації сурми при різних температурах осадження та товщині плівки SnO₂:Sb $d = 500$ нм

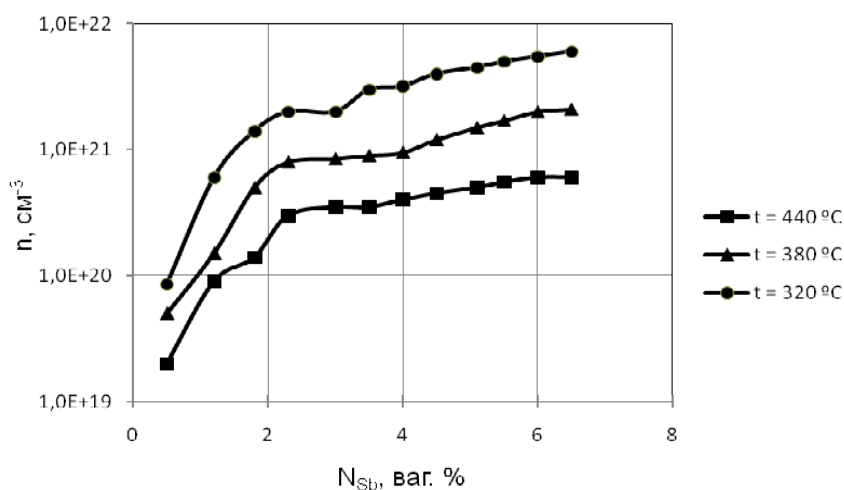


Рис. 4 - Залежності концентрації носіїв заряду від концентрації сурми при різних температурах осадження та товщині плівки SnO₂:Sb $d = 500$ нм

Можна побачити, що незалежно від температури рухомість монотонно зменшується, а концентрація носіїв збільшується зі зростанням кількості легуючого компонента. При фіксованій кількості Sb у розчині значення рухомості носіїв у зразках, які були отримані за меншою температурою, нижчі, ніж у зразках, які були отримані за більш високою температурою. Наприклад, значення рухомості 10 см²/(В·с), яке отримане при концентрації сурми 1,5 ат.% та температурі 320 °C, можна збільшити до 19 см²/(В·с) за тією ж кількістю сурми, але при підвищенні температури процесу до 440 °C. Аналогічно значення концентрації носіїв заряду

10^{21} см^{-3} для плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ з кількістю сурми у розчині 1,5 ат.% та невисокою температурою процесу $320 \text{ }^\circ\text{C}$ може бути зменшене майже на порядок завдяки збільшенню температури процесу. Концентрація носіїв заряду у плівках, одержаних при більш високих температурах, менша, ніж у плівках, які виготовлялись при більш високих температурах. При низьких температурах осадження плівок ($320 \text{ }^\circ\text{C}$) їх високий опір може бути обумовлений аморфною структурою, а тому – малою рухомістю носіїв заряду. Підвищення температури сприяє зростанню кристалічності та рухомості [19].

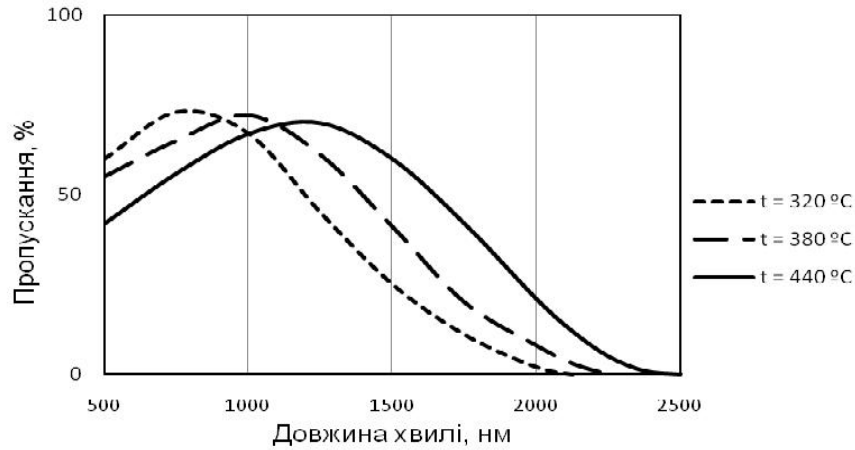


Рис. 5 - Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, виготовлених за концентрацією сурми 0,5 ваг.% при різних температурах

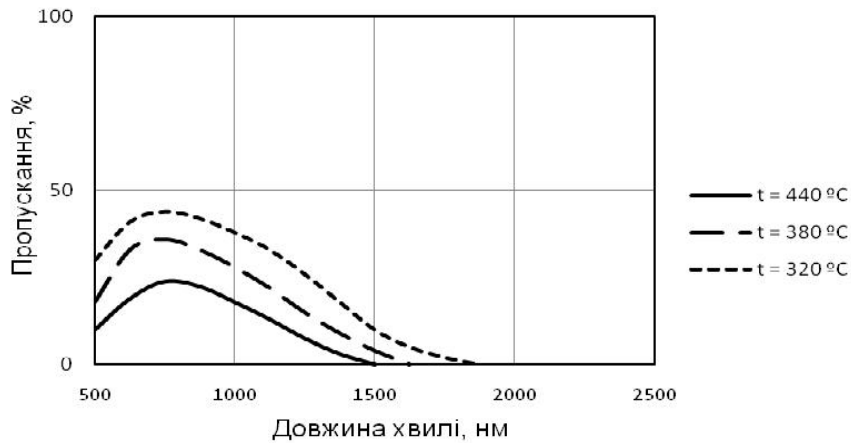


Рис. 6 - Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, виготовлених за концентрацією сурми 1,8 ваг.% при різних температурах

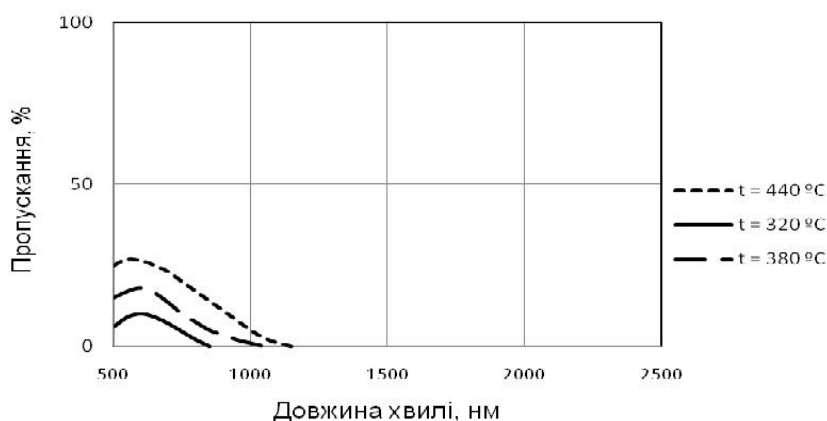


Рис. 7 - Спектри пропускання плівок SnO₂:Sb, виготовлених за концентрацією сурми 3,5 ваг.% при різних температурах

Спектри пропускання у діапазоні довжин хвиль 500-2500 нм плівок SnO₂:Sb, виготовлених за температурами 320 °C, 380 °C та 440 °C, зображені на рис. 5, 6 та 7 відповідно. Максимальне значення 73 % пропускання набуває при мінімальній температурі осадження (320 °C) і концентрації сурми (0,5 ваг.%) на довжині хвилі 825 нм. З підвищенням температури на цій самій довжині хвилі пропускання зменшується до 67 % при температурі 380 °C або до 60 % при температурі 440 °C. Піки пропускання зсуваються у бік більших довжин хвиль із збільшенням температури, але цей зсув уповільнюється з підвищенням концентрації сурми (рис. 5 та 6). При концентрації сурми 3,5 % зсув зовсім незначний (рис. 6). Високі температури у діапазонах досліджуваних концентрацій сурми зменшують пропускання плівок, але збільшують рухомість носіїв та поверхневий опір (рис. 3 та 1). Ще одну особливість слід підкреслити, а саме: зростання концентрації сурми зменшує пропускання плівок для всіх температур осадження. Це може бути викликано посиленням поглинання світла плівкою [33].

PROPERTIES OF THIN TRANSPARENT SnO₂:Sb FILMS

S.L. Khrypko

Classic Private University,
70, Zhukovsky Str., 69123, Zaporizhye, Ukraine

We study the electrical and optical properties of tin dioxide films, produced by the spraying method of aqueous-alcoholic solution of tin tetrachloride with antimony trichloride addition. Results of the influence of the films deposition temperature and the antimony concentration on the resistance, the charge carriers mobility and their concentration, and transmission spectrums are presented.

Keywords: TIN DIOXIDE FILM, RESISTANCE, MOBILITY, CHARGE CARRIERS CONCENTRATION, TRANSMISSION SPECTRUM.

СВОЙСТВА ТОНКИХ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

С.Л. Хрипко

Классический частный университет,
ул. Жуковского, 70, 69123, Запорожье

Изучались электрические и оптические свойства пленок диоксида олова, изготовленных методом пульверизации водно-спиртового раствора четыреххлористого олова с добавлением трихлористой сурьмы. Приведены результаты влияния температуры осаждения пленок и концентрации сурьмы на сопротивление, подвижность и концентрацию носителей заряда, спектры пропускания.

Ключевые слова: ПЛЕНКА ДИОКСИДА ОЛОВА, СОПРОТИВЛЕНИЕ, ПОДВИЖНОСТЬ, КОНЦЕНТРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА, СПЕКТР ПРОПУСКАНИЯ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.Г. Лабейш, *Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии* (СПб.: СЗТУ: 2000).
2. L.A. Dobrzanski, A. Drygala, *Proceedings of the 13th Scientific International Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering"*, 127 (Gliwice-Wisla: 2005).
3. K. Nakajima, K. Ohdaria, K. Fujiwar, W. Pan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **72**, 323 (2005).
4. L.A. Dobrzanski, L. Wosinska, B. Dolzanska, A. Drygala, *J. Ach. Mater. Manufac. Eng.* **18** No1-2, 215 (2006).
5. А.И. Базык, Е.П. Зайцев, А.А. Литвин, А.А. Разбоев, *Нові технології. Науковий вісник КУЕІТУ* №2(12), 138 (2006).
6. Y. Nakakava, *Optoelectron.-Devices* **5** No2, 113 (1990).
7. В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова, О.В. Гончарова, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок Е.П. Зарецкая, *ФХТТ* **6** №1, 44 (2005).
8. A.A. Dakhel, F.Z. Henary, *Cryst. Res. Technol.* **38** No11, 979 (2003).
9. Y. Boukennous, D. Benyahia, M.R. Charif, A. Chikouche, *J. Phys. III* **5**, 1297 (1995).
10. T. Nakao, T. Nakada, Y. Nakayama, K. Miyaatani, Y. Kimura, Y. Saito, S. Kaito, *Thin Solid Films* **370**, 155 (2000).
11. G. Sanon, R. Rup, *Phys. Rev. B* **44** No11, 5672 (1991).
12. R. Jayakrishnan, S. Tina, S.T. Theresa, K.C. Sudha, K.P. Vijayakumar, *J. Appl. Phys.* **102** No4, 043109 (2007).
13. Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха *ФТП* **42** №4, 415 (2008) (G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, M.B. Zaks, A.M. Sitnikov and O.I. Solodukha, *Semiconductors* **42** No4, 406 (2008)).
14. Б.И. Козыркин, И.В. Бараненков, А.В. Кошценко, Н.А. Голованов, *Зарубежная радиоэлектроника* №10, 69 (1984).
15. Б.И. Козыркин, Н.А. Голованов, В.Г. Минкина, В.П. Попов, И.Л. Захаров *Электронная техника. Сер. Материалы* №3, 46 (1989).
16. К. Чопра, С. Дас, *Тонкопленочные солнечные элементы* (М.: Мир: 1986).
17. І.М. Черненко, К.В. Чаковський, Ю.С. Тарасенко, *ФХТТ* **4** №3, 466 (2003).
18. М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко, *Письма в ЖТФ* **28** №10, 19 (2002) (M.N. Levin, V.N. Semenov, O.V. Ostapenko, *Tech. Phys. Lett.* **28** No5, 409 (2002)).
19. K.S. Shalama, L.S. Murthy, R. K. Narasimha, *Surf. Rev. Lett.* **13** No4, 357 (2006).
20. I.S. Mulla, H.S. Soni, V.J. Rao, A.P.B. Sinha, *J. Mater. Sci.* **21** No4, 1280 (1986).
21. E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Appl. Surf. Sci.* **249** No1-4, 183 (2005).

22. Є.Я. Швець, Є.І. Зубко, С.Л. Хрипко, *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка* №1, 129 (2008).
23. S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* **197** No4, 858 (1999).
24. E. Elangovan, K Ramamurthi, *J. Optoelectronics Adv. Mater.* **5** No1, 45 (2003).
25. S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar, *J. Arts. Sci.* No3, 85 (2005).
26. J.B. Mooney, S.B. Radding, *Annual Rev. Mater. Sci.* **12**, 81 (1982).
27. P. Pommier, C. Gril, J. Marucchi, *Thin Solid Films* **77** No1-3, 91 (1981).
28. S.M. Rozati, S.L. Mishoja, M. Habibi, *World Renewable Energy Congres: The Energy for the 21-st century*, 275 (Brighton: 2000).
29. Y. Lee, H. Kim, Y. Roh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** No4A, 2423 (2001).
30. В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович, *Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур* (М.: Радио и связь: 1985).
31. М.Ф. Ковтонюк, Ю.А. Концевой, *Измерение параметров полупроводниковых материалов* (М.: Металлургия: 1970).
32. С.М. Мельников, А.А. Розловский, А.М. Щуклин и др., *Сурьма* (М.: Металлургия: 1977).
33. M. Kojima, H. Kato, H. Gatto, *Phil. Mag. B* **68** No2, 215 (1993).