

УДК 54.052; 546.814-31; 681.7.052.5

Получение и свойства прозрачных проводящих пленок диоксида олова, допированного фтором

С. А. СЕРЕНКО¹, Н. Ф. УВАРОВ², ГАВРИЛЕНКО В. А.¹¹Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)

E-mail: semen.serenko@yandex.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

(Поступила 02.10.14; после доработки 29.10.14)

Аннотация

Методом пиролиза аэрозолей получены прозрачные проводящие тонкопленочные покрытия на основе оксида олова, допированного фтором $\text{SnO}_2 - x\text{F}_x$. Покрытия характеризуются нанокристаллической структурой со средним размером частиц 14 нм. Исследованы кинетические зависимости изменения сопротивления пленок *in situ* в процессе увеличения толщины покрытий. Определены основные стадии процесса роста пленок. Отработаны режимы получения прозрачных пленок $\text{SnO}_2 - x\text{F}_x$ с удельной проводимостью более 10^3 См/см.

Ключевые слова: термическое разложение аэрозолей, оксид олова, наночастицы, прозрачные проводящие покрытия, FTO

ВВЕДЕНИЕ

Пленочные покрытия на основе оксида олова, допированного фтором ($\text{SnO}_2 - x\text{F}_x$), обладают высокой прозрачностью в видимой области света и относительно низким сопротивлением [1]. Такие материалы находят применение в качестве прозрачных электрических контактов для планарных электронных и электрохимических устройств: тонкопленочных транзисторов [2], солнечных батарей [3], электрохромных систем (“умных” окон, дисплеев) [4] и т. д.

Один из наиболее простых, быстрых и экономичных способов получения пленочных покрытий – это метод термического разложения аэрозолей (*spray pyrolysis*). Он заключается в распылении на горячую подложку аэрозоля, содержащего прекурсоры, термолиз которых сопровождается осаждением на под-

ложке пленки заданного состава. Несмотря на простоту реализации, метод термического разложения аэрозолей трудно поддается контролю вследствие сложности процессов, протекающих при термолизе аэрозоля и формировании пленки. По этой причине литературные данные об условиях нанесения прозрачных проводящих пленок методом аэрозольного нанесения и о свойствах получаемых покрытий зачастую противоречивы [5–7].

В настоящей работе методом термолиза аэрозолей синтезированы проводящие пленки диоксида олова, допированного фтором (FTO). Проведено комплексное исследование их физико-химических свойств с целью оптимизации методики получения прозрачных электродов для планарных устройств, обладающих низким сопротивлением и высокой прозрачностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки FTO наносили термическим разложением аэрозолей, полученных из растворов солей $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” и NH_4F (“х. ч.”) в воде, этиловом, изопропиловом спиртах и их смесях. На основании экспериментальных данных показано, что для получения покрытий с оптимальными параметрами проводимости и прозрачности необходимо использовать исходный раствор с концентрациями $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и NH_4F , равными 1.5 и 0.58 моль/л соответственно. Изменение сопротивления пленок в процессе нанесения исследовали методами *ex situ* и *in situ* на специальных ячейках по двухэлектродной схеме с помощью измерителя АРРА-109N, обеспечивающего передачу данных в компьютер. Трехмерное построение модели поверхности пленок и определение шероховатости производилось с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator. Оптические свойства пленочных покрытий на стеклянной подложке с заданной геометрией определяли на спектрофотометре СФ 56А в диапазоне длин волн 200–1100 нм. Толщина пленки оценена методом эллипсометрии на приборе АСЭБ-10М по методике, описанной в работе [8]; исходные значения для расчета диэлектрической проницаемости диоксида олова заимствованы у авторов [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований установлено, что увеличение температуры от 380 до 450 °С приводит к заметному уменьшению сопротивления пленки, а при дальнейшем повышении температуры сопротивление постепенно растет. На рис. 1 приведены спектры пропускания в диапазоне видимого света, демонстрирующие прозрачность исходной стеклянной подложки и подложки с покрытием из FTO, обладающим сопротивлением, примерно равным 50 Ом.

Процесс формирования прозрачного проводящего пленочного покрытия на основе FTO включает нескольких основных химических реакций. На первой стадии происходит гидролиз гидрата тетраоксида олова с образо-

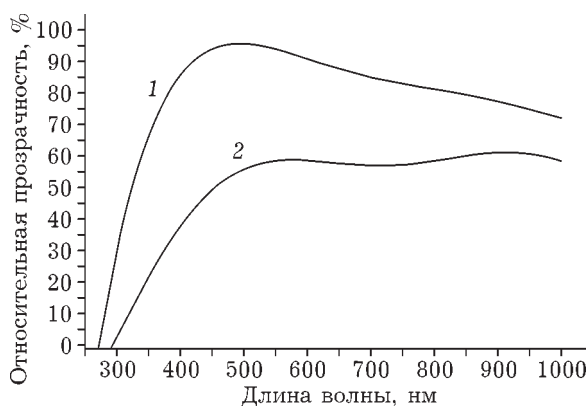
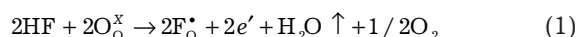


Рис. 1. Данные по прозрачности образцов: 1 – спектр исходной стеклянной подложки; 2 – спектр подложки с проводящим слоем FTO, нанесенным при 450 °С.

ванием гидрата диоксида олова. При более высокой температуре гидрат диоксида олова дегидратируется и образуется нанодисперсный диоксид олова. Параллельно протекает разложение фторида аммония с образованием аммиака и фтороводорода. Образующийся HF вступает в реакцию с диоксидом олова. Последняя реакция – окислительно-восстановительная, ее движущей силой служит замещение ионов кислорода анионами фтора в кристаллической решетке SnO_2 при фиксированном числе узлов кристаллической решетки. Этот процесс можно представить в виде квазихимического уравнения, включающего процессы образования дефектов кристаллической решетки:



Видно, что компенсация эффективного заряда примесных анионов фтора осуществляется за счет избыточных электронных дефектов e' , обуславливающих проводимость вещества. Ранее было показано, что эти электроны находятся в зоне проводимости, образованной преимущественно парциальными электронными состояниями атомов олова [9]. Таким образом, для простоты электронные дефекты можно считать катионами пониженного заряда Sn^{3+} и Sn^{2+} (дефектами Sn'_{Sn} и Sn''_{Sn}), входящими в катионную подрешетку SnO_2 . Реакция проводится в проточном режиме. Процессы протекают в широком температурном диапазоне, поэтому выделить и изу-

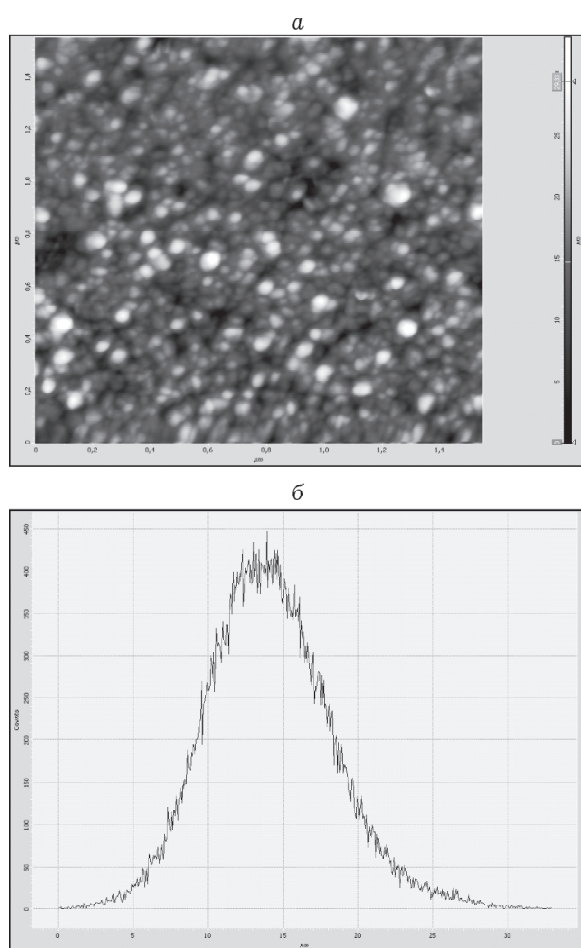


Рис. 2. Изображение поверхности покрытия, построенное на основании данных АСМ (а), и распределение шероховатости поверхности (б).

чить отдельные стадии не представляется возможным. Установить точные значения концентраций, в том числе степени замещения кислорода фтором, также проблематично.

На рис. 2, а изображена поверхность пленки $\text{SnO}_2 - x\text{F}_x$, полученная методом АСМ. Морфология тонких пленок оксида олова, допированного фтором, представляет собой относительно гладкую поверхность, сформированную наночастицами со средним размером порядка 20 нм. На рис. 2, б показано распределение шероховатости поверхности, полученное для участка размером $1.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$. Если слой образован сферическими частицами, то распределение шероховатости соответствует распределению частиц по размерам, причем размер частиц $d_0 = (14 \pm 4) \text{ нм}$.

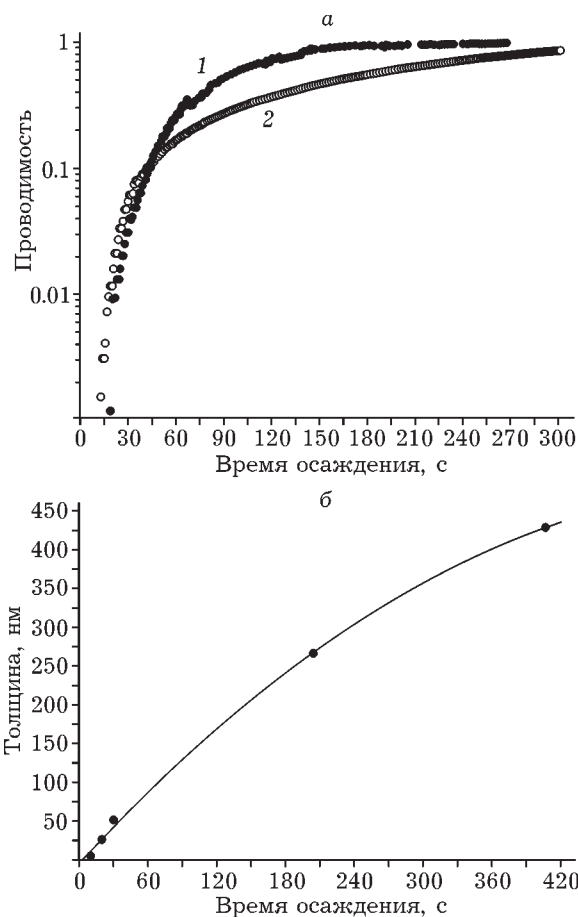


Рис. 3. Зависимости относительной проводимости, полученные *in situ* в процессе пиролиза аэрозоля для двух пленок с различной методикой подготовки поверхности (а), и толщины пленки (б) от времени осаждения. Температура осаждения 450°C .

Зависимости относительной проводимости, полученные с помощью измерений *in situ* в процессе формирования пленочного покрытия в специальной ячейке, представлены на рис. 3, а. Приведенные кривые позволяют качественно оценить характерные времена основных этапов роста прозрачной проводящей пленки.

На первом этапе осаждается слой первичных частиц, которые формируют островковую пленку, состоящую из не контактирующих друг с другом частиц. Со временем островки растут и стадия завершается, когда отдельные островки объединяются в сплошную пленку. При этом происходит перколяционный переход диэлектрик – проводник и проводимость резко возрастает. Время образования сплошной пленки, которое можно прибли-

женно считать равным времени осаждения монослоя наночастиц FTO (t_0), составляет примерно 10 с при 450 °С.

Второй этап характеризуется ростом сплошной пленки, увеличением толщины покрытия и монотонным увеличением проводимости. При этом зависимость проводимости от времени постепенно становится линейной. Учитывая тот факт, что размер нанесенных наночастиц остается неизменным, можно оценить скорость роста пленки: $r = d_0/t_0 \approx (1.4 \pm 0.4)$ нм/с, а также толщину пленки. Расчетное значение толщины пленки, нанесенной за 210 с, составляет (290 ± 80) нм и по величине близко к значению 265 нм, определенному методом эллипсометрии (см. рис. 3, б). Среднее значение скорости роста пленок, рассчитанное из эллипсометрических данных, составляет 1.3 нм/с и согласуется с выполненной выше оценкой.

По величине сопротивления, геометрических параметров подложки, электродов и толщины покрытия легко рассчитать удельную проводимость пленки FTO, которая составила $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^3$ См/см. Это значение хорошо согласуется с опубликованными в литературе данными по проводимости FTO [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований определены оптимальные параметры процесса осаждения прозрачного проводящего пленочного покрытия $\text{SnO}_2 - x\text{F}_x$ (FTO), позволяющие получить покрытия с сопротивлением

ниже 10 Ом и прозрачностью выше 50 %. Изучены структура поверхности и электрофизические свойства полученных пленочных покрытий. Показано, что структура полученных покрытий нанокристаллическая, оценочный размер зерен частиц FTO составляет от (14 ± 4) нм. Из зависимостей изменения проводимости пленок от их толщины, полученных измерениями *in situ* в процессе роста пленок, оценены характерные времена стадий, скорость роста (1.3–1.4 нм/с) и толщина покрытий. Оценена удельная проводимость FTO: она составила $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^3$ См/см. Полученные пленочные материалы могут быть использованы для нанесения на них электрохромных слоев.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования (Соглашение о выделении субсидии № 14.604.21.0013 от 17.06.2014 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Granqvist C. G. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2007. Vol. 91. P. 1529–1598.
- 2 Nomura K., Ohta H., Takagi A., Kamiya T., Hirano M. and Hosono H. // Nature. 2004. Vol. 432. P. 488–492.
- 3 Venkatachalam S., Nanjo H., Kawasaki K., Wakui Y., Hayashi H., Ebina T. // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 8923–8928.
- 4 Manoj P. K., Joseph B., Vaidyan V. K., Amma D. S. D. // Ceram. Int. 2007. Vol. 33 (2). P. 273–278.
- 5 Shanti E., Dutta V., Banerjee A., and Chopra K. L. // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. P. 6243.
- 6 Lee S.-Y. and Park B. O. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 510. P. 154.
- 7 Shanti S., Subramanian C., Ramasamy P. // Mater. Sci. Eng. 1999. Vol. B57. P. 127.
- 8 Ghostagore R. N. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. P. 110–117.
- 9 Kim H., Park H.-H. // Ceram. Int. 2012. Vol. 38S. P. S609–S612.