

Влияние плотности энергии на мишени на свойства пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ при использовании скоростного сепаратора частиц

© Л.С. Паршина¹, О.Д. Храмова¹, О.А. Новодворский¹, А.А. Лотин¹,
И.А. Петухов², Ф.Н. Путилин², К.Д. Щербачев³

¹ ИППИТ РАН — филиал Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“
Российской академии наук,
140700 Шатура, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

E-mail: Parshinaliubov@mail.ru

(Получена 9 августа 2016 г. Принята к печати 17 августа 2016 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения со скоростной сепарацией частиц на подложках кварцевого стекла без последующего отжига получены тонкие пленки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ при различных условиях осаждения в диапазоне плотности энергии на мишени от 3.4 до 6.8 Дж/см². Исследованы их оптические, структурные и электрические свойства. Установлено, что плотность энергии на мишени влияет на проводимость и пропускание пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Определены оптимальные условия получения пленок бескапельным методом импульсного лазерного осаждения. Минимум удельного сопротивления $1.2 \cdot 10^{-3}$ Ом · см наблюдался при плотности энергии на мишени 4.6 Дж/см², температуре подложки 300 °С и давлении кислорода в вакуумной камере в процессе осаждения 20 мТорр.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44220.8387

1. Введение

Пленки прозрачных проводящих оксидов широко используются для применения в различных областях, таких как создание солнечных элементов [1], газовых сенсоров [2], оптоэлектронных устройств, высокотемпературных зеркал [3] и плоскостных дисплеев. Наиболее широко для этих целей используются пленки оксида индия, легированные оловом, благодаря их уникальным оптическим и электрическим свойствам [4]. Существенным недостатком таких пленок является высокая стоимость. Пленки оксида олова, легированные сурьмой, обладают более высокой термической и химической стабильностью по сравнению с пленками оксида индия, легированными оловом, а также механической прочностью, что позволяет им выдерживать воздействия окружающей среды, при которых работают солнечные элементы [5]. SnO_2 является полупроводником *n*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ. Нелегированные пленки диоксида олова обладают высоким коэффициентом пропускания в видимой области спектра, однако низкой электронной проводимостью. Увеличения электронной проводимости пленок SnO_2 можно добиться легированием различными примесями и применением постростового отжига. Пленки оксида олова, легированные сурьмой, выращивают разными методами, такими как струйный пиролиз [6,7], химическое осаждение из газовой фазы [8,9], золь-гель метод [10], магнетронное распыление [11], импульсное лазерное осаждение (ИЛО) [5] и др. Метод ИЛО обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими методами по-

лучения многокомпонентных оксидных тонких пленок. Состав пленок, выращенных методом ИЛО, полностью воспроизводит состав компонентов мишени [12]. Пленки при получении их методом ИЛО кристаллизуются при более низких температурах подложки по сравнению с другими физическими методами парового осаждения благодаря высоким кинетическим энергиям (> 1 эВ) ионизированных инжектированных частиц в создаваемой лазерной плазме [13]. Кроме того, поверхность пленок прозрачных проводящих оксидов, выращенных методом ИЛО, может быть атомарно-гладкой [14]. Дальнейшее повышение качества пленок (гладкость и однородность) может быть достигнуто при обеспечении бескапельного режима осаждения с использованием механического сепаратора [15]. Механический сепаратор в процессе роста пленки пропускает на подложку быстро летящие атомы и ионы, но устраняет попадание крупных капель на растущую пленку, наличие которых является главным фактором снижения качества получаемых пленок при импульсном лазерном осаждении. Изменение энергетического спектра эрозионного факела за счет изменения плотности энергии на мишени в методе ИЛО открывает перспективы гибкого управления свойствами выращиваемых пленок [16]. Как и другие процессы, включающие фазовые переходы, все газовые методы осаждения имеют неравновесную природу. Поэтому свойства полученных пленок зависят от условий осаждения, ключевую роль при этом играет энергия осаждаемых частиц [17].

Целью настоящей работы было исследование структурных, электрических и оптических свойств тонких пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, выращенных методом ИЛО в беска-

пельном режиме на подложках из кварцевого стекла, при различных условиях осаждения без последующего отжига.

2. Методы получения и исследования

Тонкие пленки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ были выращены на подложках из кварцевого стекла КУ-1 методом ИЛО при использовании скоростного сепаратора частиц [17]. Абляция мишеней осуществлялась излучением эксимерного КгF-лазера (длина волны излучения 248 нм, длительность импульса 20 нс). Лазерное излучение с частотой следования импульсов 10 Гц фокусировалось при помощи линзы с фокусным расстоянием 25 см на вращающуюся мишень при угле падения излучения 45° . Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени изменялась от 3 до 7 Дж/см². Между мишенью и подложкой, расстояние между которыми составляло 7 см, располагался механический сепаратор [18]. Исходный (предварительный) вакуум в рабочей камере (остаточное давление 10^{-7} Торр) достигался с помощью турбомолекулярного и криогенного насосов. Пленки осаждались при температурах подложки в интервале от 25 до 600°C и давлениях кислорода в вакуумной камере в диапазоне от 10 до 100 мТорр. Напуск буферного газа осуществлялся с помощью прецизионного натекателя. Подложки из кварцевого стекла очищались в ультразвуковой ванне по 10 мин в дистиллированной воде при температуре 60°C и в ацетоне двойной перегонки при температуре 35°C. Мишени были изготовлены из порошков SnO_2 (чистотой 99.99%) и Sb_2O_3 (чистотой 99.99%). Порошки тщательно перемешивались в агатовой ступке в течение 1 ч, прессовались в таблетки диаметром 2 см с силой в 10 тонн и затем отжигались при 1000°C на воздухе в течение 2 ч. Были получены керамические мишени $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ с концентрациями Sb от 0 до 8 ат%. Для равномерной выработки мишени, чтобы уменьшить неоднородность поверхности, она вращалась с частотой ~ 1 Гц.

Исследовались оптические, структурные и электрические характеристики пленок. Морфология поверхности полученных пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с использованием первичного электронного пучка с энергией 1 кэВ и атомно-силового микроскопа DME DualScope 2401. Толщина пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ измерялась с помощью оптического интерферометра МИИ-4 (на длине волны $\lambda = 543$ нм). Спектры пропускания пленок снимались спектрофотометром Cary 50 в диапазоне от 200 до 800 нм. Электрические свойства исследовались по 4-точечной схеме Ван-дер-Пау методом Холла в поле постоянного магнита с индукцией 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000. Структурные характеристики пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Discover Bruker AXS ($\lambda = 1.5406$ Å).

3. Результаты и обсуждение

Пленки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ должны обладать высокой электронной проводимостью. Для того чтобы минимизировать удельное сопротивление пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, необходимо оптимизировать уровень легирования пленок, а также параметры импульсного лазерного осаждения, такие как температура подложки в процессе напыления, давление кислорода в вакуумной камере и плотность энергии на мишени. На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления (ρ) пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ от плотности энергии (W) на мишени в процессе осаждения. Ранее нами было установлено, что состав пленок не зависит от плотности энергии лазерного излучения на мишени [19].

Как видно из рис. 1, удельное сопротивление пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ немонотонно изменяется при изменении плотности энергии на мишени от 3.4 до 6.8 Дж/см². При увеличении плотности энергии на мишени от 3.4 до 4.6 Дж/см² удельное сопротивление получаемых пленок падает. Дальнейшее увеличение плотности энергии до 6.8 Дж/см² приводит к увеличению удельного сопротивления. Наличие минимума на кривой (рис. 1) связано с изменением соотношения атомов олова и кислорода на поверхности пленки. Оптимальная энергия, при которой удельное сопротивление минимально, составила $W = 4.6$ Дж/см². Зависимость, приведенная на рис. 1, получена при температуре подложки 300°C, давлении кислорода в камере 20 мТорр и концентрации сурьмы в пленке 2 ат%. При двух различных плотностях энергии на мишени 6.8 и 4.6 Дж/см² определяли зависимость удельного сопротивления от уровня легирования, температуры подложки и давления кислорода в процессе напыления пленок. Результаты для пленок толщиной 100 нм представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что кривые для плотности энергии 4.6 Дж/см² лежат ниже при всех значениях концентрации сурьмы, температуры подложки и давления кислорода. Это подтверждает влияние плотности энергии на мишени на качество пленок.

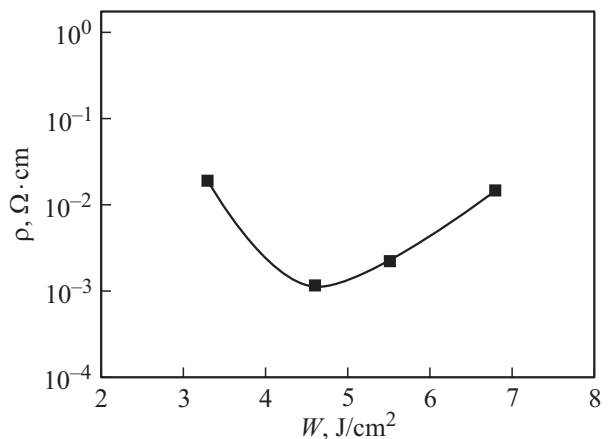


Рис. 1. Влияние плотности энергии на мишени W в процессе роста пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ методом ИЛО в бескапельном режиме на удельное сопротивление пленок.

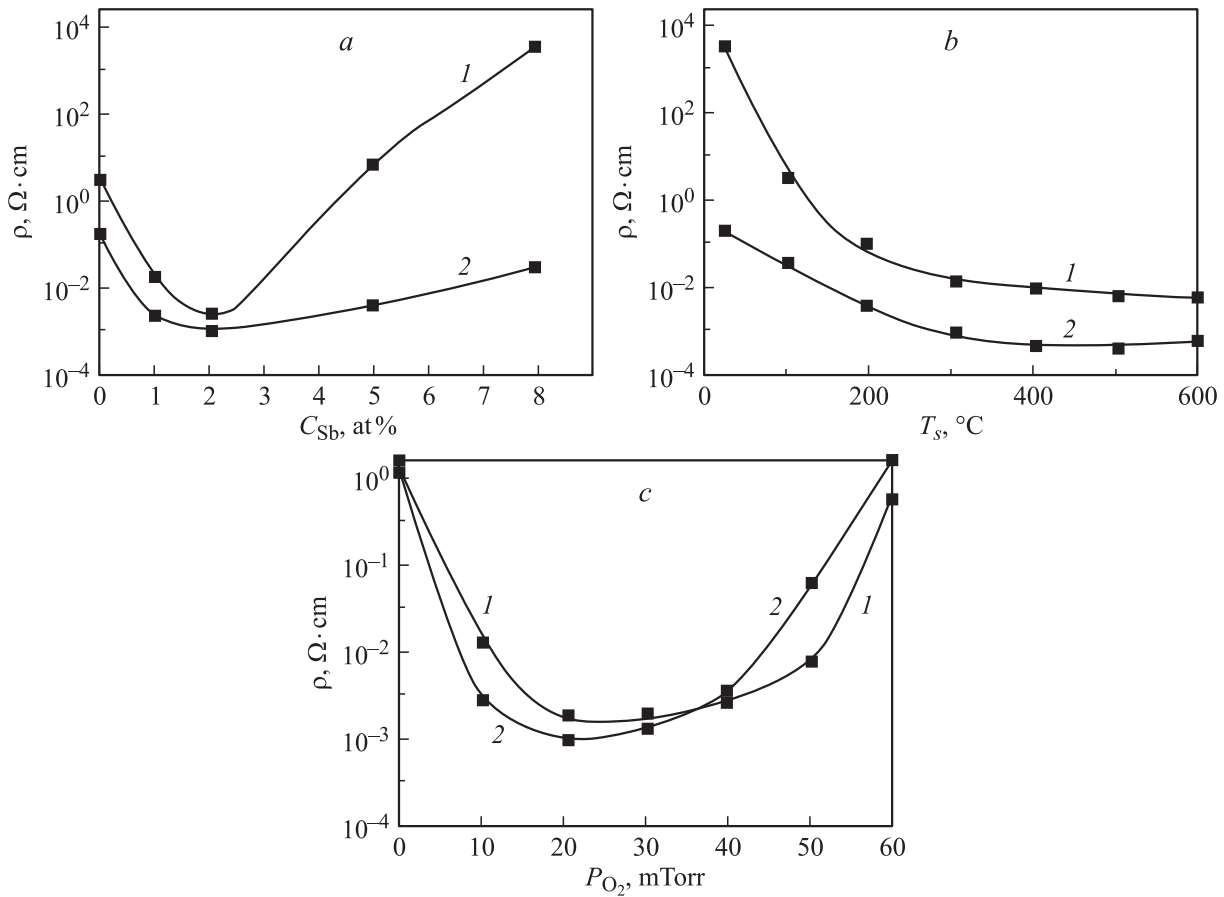


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления ρ как функция (а) уровня легирования сурьмой C_{Sb} (а), температуры подложки T_s (b) давления кислорода P_{O_2} в процессе бескапельного осаждения пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ методом ИЛО при плотности энергии на мишени W , Дж/см²: 1 — 6.8, 2 — 4.6. Толщина пленок 100 нм.

Следует отметить, что минимум удельного сопротивления (рис. 2, а) достигается при одном и том же значении концентрации сурьмы в пленке для обоих значений плотности энергии на мишени. Как видно из рис. 2, а, удельное сопротивление уменьшается с увеличением концентрации сурьмы в пленке, достигает минимума при концентрации сурьмы 2 ат% ($\rho \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ Ом · см) и увеличивается с дальнейшим увеличением концентрации сурьмы в пленке. Причиной начального уменьшения сопротивления с увеличением уровня легирования является увеличение концентрации свободных носителей заряда, а именно донорных электронов при увеличении концентрации сурьмы. Это начальное увеличение плотности носителей в пленках $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ происходит из-за замены внедренными ионами Sb^{5+} катионных мест Sn^{4+} или внедрения ионов Sb в междоузлия. Однако после достижения минимума (2 ат%) удельное сопротивление возрастает с увеличением уровня легирующей примеси. Как показано в работе [6], избыточное легирование сурьмой приводит к образованию Sb_2O_3 , что формирует ионы Sb^{3+} , а они действуют подобно акцепторам и компенсируют донорные уровни, созданные ионами Sb^{5+} . Таким образом, избыток легирования сурьмой уменьша-

ет концентрацию носителей в пленках и, следовательно, увеличивает удельное сопротивление.

Зависимости удельного сопротивления от температуры подложки в процессе напыления пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ представлены на рис. 2, b. Пленки были получены при давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 20$ мТорр в процессе напыления, содержание сурьмы $C_{\text{Sb}} = 2$ ат%. Для обеих кривых удельное сопротивление с увеличением температуры подложки от 25 до 300°C постепенно снижается и выходит на стационарное значение при дальнейшем увеличении температуры — $1.0 \cdot 10^{-2}$ и $1.2 \cdot 10^{-3}$ Ом · см для кривых 1 и 2 соответственно. Начальное уменьшение удельного сопротивления с увеличением температуры подложки может быть объяснено повышением степени кристалличности пленки. Рентгеновский дифракционный анализ (рис. 3) показал, что пленки, выращенные при низких температурах подложки (150–250°C), были аморфными, в то время как пленки, выращенные при более высоких температурах ($\geq 300^\circ\text{C}$), имели поликристаллическую структуру.

На рис. 2, c приведены зависимости удельного сопротивления от давления кислорода при напылении пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ для оптимальных условий (рис. 2, а, b), а имен-

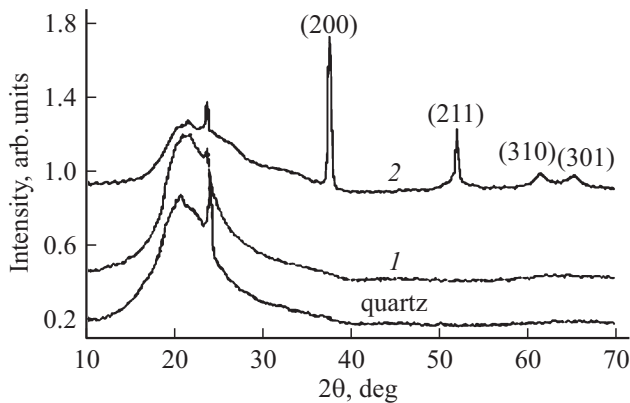


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные кривые $\theta-2\theta$ для пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, выращенных методом ИЛО в бескапельном режиме из мишени с содержанием сурьмы 2 ат% при давлении кислорода 20 мТорр, оптимальной плотности энергии на мишени 4.6 Дж/см^2 и температурах подложки T_s , °C: 1 — 200, 2 — 300. Толщина каждой пленки составляла 100 нм.

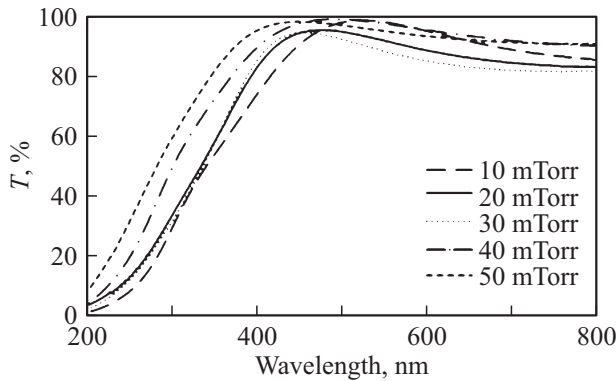


Рис. 4. Спектры пропускания пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (толщиной 100 нм), полученных из мишени с содержанием сурьмы 2 ат% при температуре подложки 300°C , плотности энергии на мишени 4.6 Дж/см^2 и разным давлении кислорода в процессе бескапельного ИЛО.

но при содержании сурьмы $C_{\text{Sb}} = 2 \text{ ат\%}$ и температуре подложки 300°C . Как видно из рис. 2, с, для обеих плотностей мощности на мишени удельное сопротивление немонотонно зависит от давления кислорода в процессе напыления пленки. Изначально удельное сопротивление уменьшается с увеличением давления кислорода, достигает минимума при давлении кислорода 20 мТорр и возрастает при дальнейшем увеличении давления для обеих кривых, 1 и 2.

Был проведен рентгеноструктурный анализ пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, выращенных методом ИЛО при оптимальных условиях (рис. 1, рис. 2): уровень легирования сурьмой 2 ат%, давление кислорода 20 мТорр, плотность энергии на мишени 4.6 Дж/см^2 . С целью выяснения температуры начала кристаллизации пленки осаждались при температурах подложки от 150 до 300°C с шагом 50°C . На рис. 3 представлены результаты рентгеноструктурного анализа кривых для пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$,

выращенных методом ИЛО при оптимальных условиях, при температурах 200 и 300°C . Из рентгеновских кривых видно, что пленка, напыленная при температуре подложки 200°C , имеет аморфную структуру. Пленка, полученная при 300°C имеет поликристаллическую структуру, о чем свидетельствует наличие фазы SnO_2 — пик (200).

Помимо высокой электронной проводимости пленки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ должны обладать высоким коэффициентом пропускания в видимой области спектра. Спектры пропускания пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (толщиной 100 нм), полученных при давлении кислорода от 10 до 50 мТорр в процессе напыления, приведены на рис. 4. Средний коэффициент пропускания в видимой области спектра (400–700 нм) составил 85%. Из спектров пропускания определена ширина запрещенной зоны (E_g) путем проведения касательной к зависимости квадрата коэффициента поглощения (α^2) от энергии фотона ($h\nu$) [20]. Коэффициент поглощения определялся из уравнения

$$\alpha = d^{-1} \cdot \ln[(1 - R)T],$$

где T — оптическое пропускание, R — отражение, d — толщина пленки. Ширина запрещенной зоны пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ изменялась от 5.3 до 6.5 эВ в зависимости от давления кислорода в процессе осаждения, что согласуется с результатами работы [21].

Морфология поверхности пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Показано, что пленки, полученные в бескапельном режиме ИЛО, имеют однородную поверхность без капель [17]. Шероховатость поверхности, определенная методом атомно-силовой микроскопии, составила 30 нм.

4. Заключение

Таким образом, получены высокопроводящие прозрачные в видимой области спектра пленки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме на подложках из кварцевого стекла без последующего отжига. Исследованы структурные, электрические и оптические свойства пленок, полученных при различных условиях осаждения. Установлено, что плотность энергии на мишени и уровень легирования пленок SnO_2 сурьмой влияют на их пропускание и проводимость. Определены оптимальные условия получения пленок бескапельным методом ИЛО с точки зрения высокой прозрачности в видимой области спектра и высокой проводимости. Установлено, что минимум удельного сопротивления ($\rho \approx 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ достигается при температуре подложки 300°C , давлении кислорода 20 мТорр, плотности энергии на мишени 4.6 Дж/см^2 и концентрации сурьмы в пленке 2 ат%. Средний коэффициент пропускания в видимой области спектра таких пленок составил 85%, а оптическая ширина запрещенной зоны 5.3 эВ. Шероховатость пленок не превышала 30 нм.

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования „Материаловедение и металлургия“ при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59414X0007, соглашение № 14.594.21.0007), а также при поддержке грантов РФФИ № 14-07-00408, 14-07-00688, 14-47-03605, 15-38-20369, 15-29-01171, 15-07-03580, 15-07-03331, 16-29-05385, 16-07-00842.

Список литературы

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 1 (2000).
- [2] P. Nelli, G. Faglia, G. Sverbeglieri, E. Cereda, G. Garbetta, A. Dieguez, A.R. Rodriguez, J.R. Morante. *Thin Sol. Films*, **371**, 249 (2000).
- [3] G. Frank, E. Kaur, H. Kostlin. *Sol. Energy Mater.*, **8**, 387 (1983).
- [4] Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Ф.В. Лебедев, О.Д. Храмова, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, А.Н. Шатохин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. *ФТП*, **46** (3), 425 (2012).
- [5] H. Kim, A. Pique. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2), 218 (2004).
- [6] B. Thangaraju. *Thin Sol. Films*, **402**, 71 (2002).
- [7] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi. *J. Cryst. Growth*, **276**, 215 (2005).
- [8] D. Liu, Q. Wang, H.L.M. Chang, H. Chen. *J. Mater. Res.*, **10**, 1516 (1995).
- [9] A.C. Arias, L.S. Roman, T. Kugler, R. Toniolo, M.S. Meruvia, I.A. Hiummelgen. *Thin Sol. Films*, **371**, 29 (2000).
- [10] O.K. Varghese, L.K. Malhotra. *J. Appl. Phys.*, **87**, 7457 (2000).
- [11] B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3797 (1994).
- [12] А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Е.В. Хайдуков, В.В. Рочева, О.Д. Храмова, В.Я. Панченко, К. Венцель, Н. Трумпайска, К.Д. Щербачев. *ФТП*, **44** (2), 260 (2010).
- [13] D.B. Chrisey, G.K. Hubler. *Pulsed laser deposition of thin films* (N. Y., John Wiley and Sons, 1994).
- [14] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey. *J. Appl. Phys.*, **86**, 6451 (1999).
- [15] С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, К.И. Маслаков, И.А. Лихачев, Э.М. Пашаев, К.Ю. Черноглазов, Н.С. Перов, В.А. Кульбачинский, О.А. Новодворский, А.В. Шорохова, Е.В. Хайдуков, О.Д. Храмова, В.Я. Панченко. *ФТП*, **46** (12), 1546 (2012).
- [16] Л.С. Паршина, А.А. Лотин, Д.А. Зуев, Е.В. Хайдуков, О.Д. Храмова, А.В. Шорохова, О.А. Новодворский, В.Я. Панченко. *Перспективные матер.*, **14**, 255 (2013).
- [17] Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, О.А. Новодворский, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, М.Н. Румянцева, А.А. Лотин, К.Д. Щербачев, В.Я. Панченко. *Вычислительные нанотехнологии*, **1**, 62 (2014).
- [18] О.А. Новодворский, А.А. Лотин, Е.В. Хайдуков. Патент РФ на полезную модель № 89906, бюллетень №35 (20.12.2009).
- [19] И.А. Петухов, Л.С. Паршина, Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, А.Н. Шатохин, Ф.Н. Путилин, М.Н. Румянцева, В.Ф. Козловский, К.И. Маслаков, В.К. Иванов, А.М. Гаськов. *Неорг. матер.*, **49** (11), 1211 (2013).
- [20] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [21] S. Assia, O. Ratiba, M.E. Mahdi, K. Mohamed. *Intern. J. Chem. Biol. Eng.*, **2** (1), 48 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of energy density on target on the SnO₂:Sb films properties at using particles speed separator

L.S. Parshina¹, O.D. Khramova¹, O.A. Novodvorsky¹, A.A. Lotin¹, I.A. Petukhov², F.N. Putilin², K.D. Shcherbachev³

¹ ILIT RAS, Branch of the Federal Scientific Research Center „Crystallography and Photonics“, Russian Academy of Sciences, 140700 Shatura, Russia

² Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

³ National University of Science and Technology „MISIS“, 119049 Moscow, Russia

Abstract Thin SnO₂:Sb films have been produced on quartz substrates without post-deposition annealing by the pulsed laser deposition method with particles speed separation at various deposition conditions in the range of the energy density on the target from 3.4 to 6.8 J/cm². Their optical, structural and electric properties have been investigated. It has been established that energy density on the target influences on the conductivity and transmittance of the SnO₂:Sb films. The optimum conditions of film production by the droplet-free pulsed laser deposition method have been determined. The minimum resistivity of the produced films ($\rho \approx 1.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) was observed at the energy density of 4.6 J/cm² on the target, the substrate temperature of 300°C and at the oxygen pressure of 20 mTorr in the vacuum chamber during the deposition.