

07

Рост и исследование толстых эпитаксиальных слоев оксида олова

© В.И. Николаев^{1,2}, А.И. Печников¹, Р.Б. Тимашов¹, А.И. Степанов¹, А.В. Чикиряка¹, М.П. Щеглов¹,
А.Г. Андреев¹, С.В. Шапенков¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Совершенные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail:chikiryaka@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2026 г.

В окончательной редакции 7 мая 2026 г.

Принято к публикации 4 июня 2026 г.

Исследованы возможности получения толстых эпитаксиальных пленок оксида олова из различных прекурсоров методами галоидной (HVPE) и ультразвуковой (mist-CVD) эпитаксии при осаждении на сапфировые подложки базисной (*c*) и *r*-ориентации. Установлено, что наибольшая скорость осаждения (до 10 $\mu\text{m/h}$) достигается на подложках сапфира базисной ориентации в HVPE-процессах с использованием SnI_2 . Исследованы структурные, оптические и электрические свойства полученных пленок. Наиболее узкие кривые качания получены для пленок, выращенных из SnI_4 на сапфире базисной ориентации. Впервые сформированы эпитаксиальные пленки SnO_2 толщиной до 2.5 μm , кривая качания которых имеет наименьшую ширину на полувысоте, равную 6 agmin , что является наилучшим показателем из всех описанных в литературе случаев эпитаксии.

Ключевые слова: оксид олова, иодид олова, рост кристаллов, mist-CVD, HVPE, электрические и оптические свойства оксида олова.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.18.63537.20764

Оксид олова (SnO_2) — полупроводник с прямой широкой запрещенной зоной ($\sim 3.6 \text{ eV}$) — относится к ряду прозрачных полупроводниковых оксидов (наряду с ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3) [1]. Интерес к SnO_2 первоначально был вызван его возможным применением в оптоэлектронике. Однако быстро выяснилось, что объемный SnO_2 не может эффективно излучать УФ-свет из-за дипольно-запрещенного характера его краевых квантовых состояний, что препятствует его потенциальному применению в оптоэлектронике. В большинстве исследований сообщалось о доминирующей широкой полосе видимого излучения с центром около 540 nm вместо УФ-излучения вблизи края зоны. Чтобы восстановить оптическую активность SnO_2 , соответствующую запрещенной зоне, и использовать его в качестве излучателя УФ-света, некоторые исследователи пытались применять наноструктуры SnO_2 , включая нанопроволоки и квантовые точки, для модификации электронной структуры SnO_2 , которая позволила бы нарушить правило дипольной запрещенности [2].

Накопленные к настоящему моменту сведения об электронных и оптических свойствах SnO_2 свидетельствуют о том, что он не является обычным полупроводником, поскольку не имеет однородного распределения заряда и термически активированной концентрации носителей заряда. Это, скорее, прототипная система неоднородного смешанного ионно-ковалентного полупроводника, в котором поляризация, релаксация и явления самозахвата вызывают стабилизацию электронных собственных дефектов. Получение объемного SnO_2 оказалось также непростой задачей, кристалл очень

сложно вырастить из расплава из-за высокого давления его паров и практически недостижимой температуры плавления. В силу этих технологических ограничений объемные кристаллы получали сублимационным методом [3]. Как показано, в объемных образцах наблюдается интересное явление: при высокотемпературном отжиге кристаллов их сопротивление меняется на несколько порядков, фактически наблюдается переход полупроводника в диэлектрическое состояние.

Проведенный анализ работ по получению оксида олова с полупроводниковыми свойствами показал, что успешно получают либо нанометровые и субнанометровые слои и кристаллы, либо поликристаллические неэпитаксиальные покрытия, либо подложки из монокристаллов. Насколько нам известно, исследования по получению толстых эпитаксиальных пленок SnO_2 не проводились, что связано с рядом технологических причин. Главным образом это обусловлено очень низкими скоростями осаждения слоев в применявшихся исследователями вариантах осаждения оксида олова. Ранее наиболее толстые эпитаксиальные пленки были выращены методом плазмоассистированной молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке *r*-сапфира в работе [4], где максимальная толщина слоев составила 1.2 μm при скорости осаждения 720 nm/h. Близкие значения скорости эпитаксии достигнуты в реакторе атомно-слоевого осаждения, работающем в режиме CVD (chemical vapor deposition), при использовании в качестве прекурсора SnI_4 [5]. В работе [6] при использовании метода ультразвуковой эпитаксии (mist-CVD) указывались аналогичные скорости 500–700 nm/h и был получен слой толщиной 300 nm.

При попытках получения слоя оксида олова в процессах MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) сообщается о значительно меньших скоростях (не более $42 \text{ \AA}/\text{min}$) [7]. Относительно высокое качество, судя по кривым качания (ширина на полувысоте (FWHM) $\sim 0.22^\circ$), было достигнуто на *r*-сапфире [4].

В случае неэпитаксиального осаждения скорости нанесения слоев SnO_2 были несколько выше. В работе [8] использовался практически аналогичный mist-CVD подход, т.е. ультразвуковой спрей-пиролиз с прекурсором SnCl_2 , и был достигнут уровень скорости осаждения $4.4 \mu\text{m}/\text{h}$. Последнее, однако, было получено за счет снижения температуры осаждения до $T = 350^\circ\text{C}$, что оказывается за рамками всех эпитаксиальных процессов, и структурное качество слоев, тем более осажденных на стекло, оказалось низким. Толстые эпитаксиальные пленки могут быть востребованы, так как, сохраняя прозрачность в УФ- и видимом диапазоне, они при легировании могут иметь высокую удельную электропроводность и за счет своей толщины демонстрировать низкое сопротивление току. Кроме того, безусловно, они могут быть интересны как оптические фильтры, а также востребованы для применения в газовых сенсорах. Но пока для этих целей использовали только толстые поликристаллические непрозрачные пленки SnO_2 (до $80 \mu\text{m}$) [9] с высокой пористостью, которые наносились как порошковая краска.

Приоритетным в настоящей работе было достичь высокой скорости эпитаксии при сохранении высокого структурного качества слоя. В результате впервые получены эпитаксиальные слои толщиной $2 \mu\text{m}$ и более на сапфировых подложках *c*- и *r*-ориентации, проведены их характеристика и сравнение методов осаждения слоев оксида олова. Эпитаксиальные слои в работе были получены двумя методами: методом mist-CVD и методом галлоидной эпитаксии (HVPE).

В случае ультразвуковой эпитаксии в качестве прекурсора олова использовали водный раствор SnCl_2 и (или) ацетилацетонат олова (II). Синтез оксида проводился в реакторе с горячими стенками на сапфировые подложки базисной (*c*) и *r*-ориентации при температуре $620\text{--}700^\circ\text{C}$ аналогично работе [6]. При увеличении длительности процесса были получены более толстые пленки SnO_2 при близкой к указанной в [6] скорости, в нашем случае она составила $350 \text{ nm}/\text{h}$. Попытки использовать в аналогичных условиях в качестве прекурсора ацетат $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}$ показали, что даже в двух длительных последовательных процессах по 200 min нам не удалось получить сплошной слой, хотя спектры оптического пропускания и фиксировали наличие фрагментов слоя, соответствующего SnO_2 , по энергии края оптического поглощения. Ранее в работе [10] был рассмотрен этот прекурсор для получения сверхтонких слоев оксида олова методом погружения, однако приведенных в указанной работе данных недостаточно для оценки качества слоев. Аналогично $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}$ использовали при эпитаксии методом mist-CVD при

525°C [11], скорости осаждения при этом также были крайне низкими (120 nm за 40 min при осаждении на *m*-сапфир). В [11] авторы рассматривали этот вариант лишь как способ получения буферного слоя, а при последующем нанесении слоя с гладкой морфологией для эпитаксии при 800°C использовали SnCl_2 .

Эпитаксия методом HVPE осуществлялась из четырехвалентного (SnI_4) и (или) двухвалентного (SnI_2) иодида олова, который испаряли в струе аргона. Кинетика испарения рассмотрена в работе [12]. Эпитаксия осуществлялась в результате химической реакции транспортируемого аргоном прекурсора олова и кислорода в реакторе с горячими стенками на подложки сапфира *c*- и *r*-ориентаций при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 15 min . SnI_4 был синтезирован в лаборатории согласно технологии, предложенной в [13]. В части экспериментов был использован ультрасухой иодид олова (II) (99.999%), приобретенный в компании ЛАНХИТ [14].

Для характеристики полученных образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Н, для записи кривых качания применялись трехкристальный монохроматор, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Phenom PRO X с приставкой для микроанализа и двухлучевой спектрофотометр SPECORD UV-VIS. Данные рентгеновской дифракции представлены на рис. 1, *a, c* и в табл. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов приведены на рис. 1, *b, d*. Характерная полосчатая морфология в случае эпитаксии на *r*-сапфире проявляется как в HVPE-, так и в mist-CVD-процессах. В случае эпитаксии на *c*-сапфире поверхность выглядит более гладкой даже с учетом того, что на рис. 1, *b* показан наиболее толстый слой толщиной $2.5 \mu\text{m}$ (средняя скорость роста $10 \mu\text{m}/\text{h}$). Некоторые вопросы вызывает результат измерения параметра решетки в плоскости эпитаксии. В разнотипных эпитаксиальных процессах мы получили отклонение параметра решетки от значения для порошка в разные стороны, т.е. один слой получился растянутым, а другой — сжатым. В случае наименьшего значения параметра решетки мы наблюдаем слой, у которого кривая качания имеет наименьшую ширину на полувысоте: $\text{FWHM} \sim 6 \text{ arcmin}$ (рис. 2).

Спектры оптического пропускания слоев (рис. 3), полученных разными эпитаксиальными методами, практически не различаются, в том числе и при осаждении на сапфировые подложки разных ориентаций. Край оптического поглощения соответствует длине волны $\lambda \sim 300 \text{ nm}$, что приблизительно равно ширине запрещенной зоны SnO_2 , т.е. 4 eV . В табл. 2 представлены результаты измерения электрического сопротивления эпитаксиальных пленок SnO_2 . Видно, что использование высокочистых прекурсоров дает слои с очень высоким сопротивлением, в то время как прекурсоры более низкой чистоты обеспечивают заметную электропроводность образцов. Разброс значений сопротивлений у разных образцов, вероятно, связан с неконтролируемым их легированием.

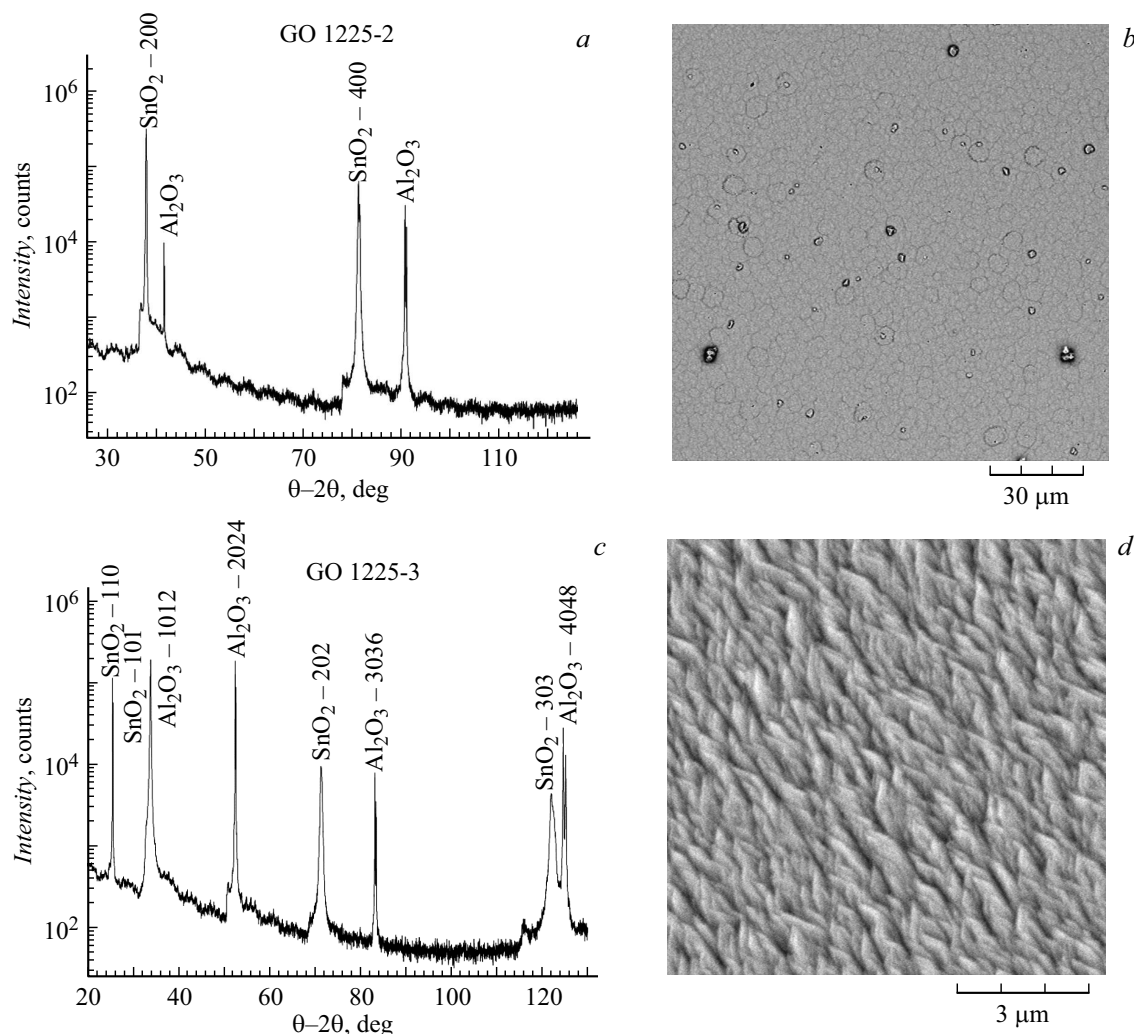


Рис. 1. Данные рентгеновской дифракции $\theta-2\theta$ (a, c) и СЭМ-изображения (b, d) слоев, выращенных в одном HVPE-процессе из SnI_2 на c -границе (a, b) и r -границе (c, d) сапфира при температуре 800°C .

Таблица 1. Данные рентгеновской дифракции эпитаксиальных слоев SnO_2 на c - и r -сапфире

Образец	Процесс	Температура процесса, $^\circ\text{C}$	Тип подложки	Индексы hkl	ω , arcmin	Параметр ячейки a , Å
GO 1225-3	HVPE	700	r — $(10\bar{1}2)$	101	20	—
GO 1225-2	HVPE	700	c — (0001)	200	6	4.726
R 271 (r)	mist-CVD	620	r — $(10\bar{1}2)$	101	36	—
R 271 (c)	mist-CVD	620	c — (0001)	200	22	4.747
Порошок SnO_2	—	—	—	—	—	4.739

В результате в работе получены эпитаксиальные слои SnO_2 со структурой рутила из различных прекурсоров при осаждении на сапфировые подложки при температуре в диапазоне $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Показаны предпочтительные варианты выбора прекурсоров для достижения наибольших скоростей эпитаксиального роста SnO_2 высокого структурного качества. Выращены слои толщиной до $2.5\mu\text{m}$, структурное качество некоторых из них оказалось по данным рентгеновской дифракции заметно

выше, чем об этом сообщалось ранее [4,6,15] (например, FWHM отражения 200 составила 6 arcmin). Морфология слоев, выращенных на базисной плоскости (0001) сапфира, более гладкая, чем в случае роста на сапфире r -ориентации $(10\bar{1}2)$, которой ранее отдавалось предпочтение при эпитаксии. Электросопротивление слоев, как и следовало ожидать, чувствительно к чистоте используемых при синтезе прекурсоров. Слои, выращенные из особо чистых материалов, оказались высокоомными, в

Таблица 2. Удельное сопротивление эпитаксиальных слоев SnO₂

Образец	Тип подложки	Температура процесса, °C	Тип прекурсора (чистота)	Удельное сопротивление ρ , $\Omega \cdot \text{m}$
GO 1227-1	<i>c</i>	700	SnI ₄ (99.9 %)	$2.43 \cdot 10^3$
GO 1227-2	<i>r</i>	700	SnI ₄ (99.9 %)	$4.2 \cdot 10^{-2}$
GO 1225-3	<i>r</i>	800	SnI ₂ (99.999 %)	$> 10^{11}$
GO 1223-1	<i>c</i>	700	SnI ₂ (99.999 %)	$> 10^{11}$
R 271 (<i>r</i>)	<i>r</i>	620	SnCl ₂ · 2H ₂ O (99.8 %)	7.22
R 271 (<i>c</i>)	<i>c</i>	620	SnCl ₂ · 2H ₂ O (99.8 %)	$1.34 \cdot 10^{-3}$

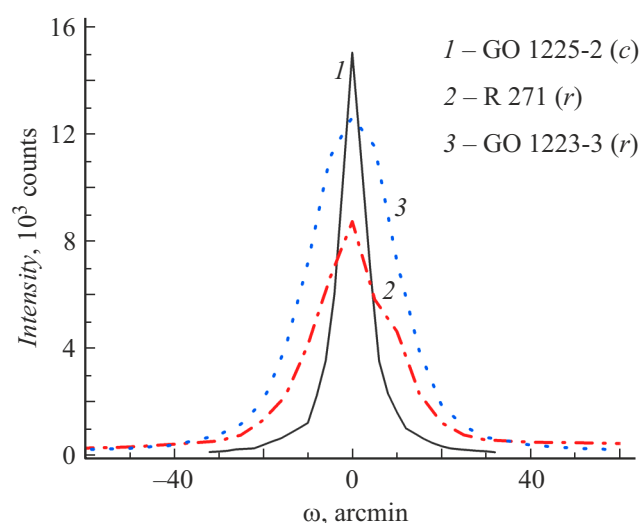


Рис. 2. Рентгеновские кривые качания слоев SnO₂. 1 — HVPE-процесс на сапфире *c*-ориентации, 2 — метод mist-CVD на сапфире *r*-ориентации, 3 — HVPE-процесс на сапфире *r*-ориентации.

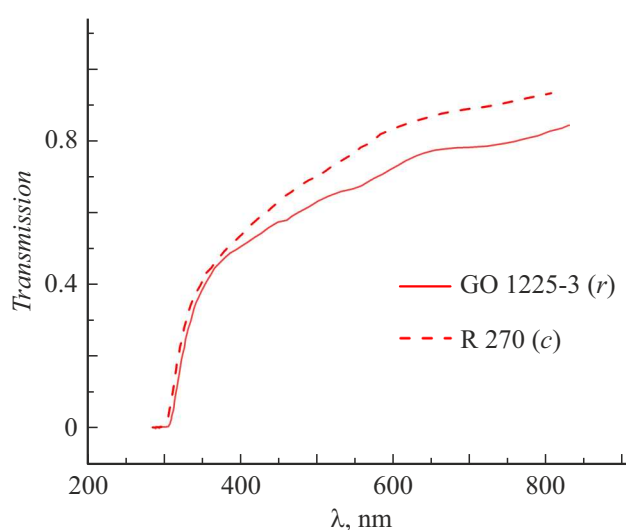


Рис. 3. Спектры оптического пропускания двух эпитаксиальных пленок SnO₂ толщиной $\sim 0.7 \mu\text{m}$ на сапфире. Сплошная линия — HVPE-осаждение на *r*-грань, штриховая — осаждение методом mist-CVD на *c*-грань.

то время как сырье марки хч приводило к заметной проводимости образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Henkel, J. Haeberle, K. Müller, Ch. Janowitz, D. Schmeiße, in *Single crystals of electronic materials: growth and properties*, ed. by R. Fornari (Woodhead Publ., 2019), p. 547–572.
- [2] O. Mounkachi, E. Salmani, M. Lakhal, H. Ez-Zahraoui, M. Hamedoun, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui, A. Benyoussef, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **148**, 34 (2016). DOI: 10.1016/j.solmat.2015.09.062
- [3] Z. Galazka, R. Uecker, D. Irmischer, M. Pietsch, R. Schewski, M. Albrecht, A. Kwasniewski, S. Ganschow, D. Schulz, C. Guguschev, R. Bertram, M. Bickermann, R. Fornari, *Phys. Status Solidi A*, **211** (1), 66 (2014). DOI: 10.1002/pssa.201330020
- [4] M.E. White, M.Y. Tsai, F. Wu, J.S. Speck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 1300 (2008). DOI: 10.1116/1.2966423
- [5] J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Hårsta, *Chem. Vap. Depos.*, **10** (2), 77 (2004). DOI: 10.1002/cvde.200306279
- [6] T. Okuno, T. Oshima, S.D. Lee, S. Fujita, *Phys. Status Solidi C*, **8** (2), 540 (2011). DOI: 10.1002/pssc.201000619
- [7] X. Feng, J. Ma, F. Yang, F. Ji, C. Luan, *Mater. Lett.*, **62**, 1809 (2008). DOI: 10.1016/j.matlet.2007.10.007
- [8] E. Sarica, H.B. Ozcan, I. Gunes, M. Terlemezoglu, I. Akyuz, *Ceram. Int.*, **50** (6), 9270 (2024). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.12.243
- [9] P. Montmeat, R. Lalauze, J.-P. Viricelle, G. Tournier, C. Pijolat, *Sensors Actuators B*, **103** (1-2), 84 (2004). DOI: 10.1016/j.snb.2004.04.039
- [10] Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.С. Мокрушин, А.А. Васильев, И.С. Власов, И.А. Волков, Т. Maeder, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов, *ЖНХ*, **63** (7), 805 (2018). DOI: 10.1134/S0044457X1807019X [E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, A.A. Vasiliev, I.S. Vlasov, I.A. Volkov, T. Maeder, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **63** (7), 851 (2018). DOI: 10.1134/S0036023618070197]
- [11] Z. Yatabe, T. Tsuda, J. Matsushita, T. Sato, *Phys. Status Solidi C*, **14** (1-2), 1600148 (2017). DOI: 10.1002/pssc.201600148

- [12] L. Romagnoli, A. Almeida, J.M. Silva Ferraz, A. Latini, V. Freitas, M. Ribeiro da Silva, P. Schiavi, S. Cipriotti, A. Ciccioli, *J. Chem. Thermodyn.*, **199**, 107348 (2024). DOI: 10.1016/j.jct.2024.107348
- [13] T. Moeller, D.C. Edwards, R.L. Brandt, J. Kleinberg, in *Inorganic syntheses*, ed. by J.C. Bailar (McGraw–Hill Book Company, Inc., 1953), vol. 4, p. 119–121. DOI: 10.1002/9780470132357.ch40
- [14] https://www.lanhit.ru/articles/aktualnoe/sintez-i-glubokaya-ochitska-iodidov-olova-/?sphrase_id=1747196
- [15] T. Oshima, T. Okuno, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 120207 (2009). DOI: 10.1143/JJAP.48.120207