

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

УДК 539.216.2

ОДЕРЖАННЯ ПРОЗОРИХ ПРОВІДНИХ ПЛІВОК CdO І ZnO ПІРОЛІЗОМ АЦЕТАТІВ КАДМІЮ І ЦИНКУ

П. М. Горлей, В. М. Фрасуняк, І. Г. Орлецький, В. С. Бойко

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
58012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2. Тел. : (380-3722) 46877,
e-mail: semicon@chnu.cv.ua

Анотація

ОДЕРЖАННЯ ПРОЗОРИХ ПРОВІДНИХ ПЛІВОК CdO І ZnO ПІРОЛІЗОМ АЦЕТАТІВ КАДМІЮ І ЦИНКУ

П. М. Горлей, В. М. Фрасуняк, І. Г. Орлецький, В. С. Бойко

Досліджено технологічні режими отримання якісних плівок CdO і ZnO методом піролізу ацетатів кадмію і цинку. Установлено, що електропровідність отриманих плівок залежить від режимів осадження, термообробки та від типу введених у розчин домішок і спеціальних добавок. Показано, що отримані плівки володіють низьким питомим опором і високими оптичними властивостями, що дозволяє використовувати їх в якості прозорих електродів фотоперетворювачів у видимій області спектра електромагнітного випромінювання.

Ключові слова: піроліз, питомий опір, підкладка, молярний склад

Abstract

RECEIVING OF TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS OF CdO AND ZnO BY CADMIUM AND ZINC ACETATES

P. M. Gorley, V. M. Frasunyak, I. G. Orletsky, V. S. Boiko

The authors performed technological investigations to obtain high-quality CdO and ZnO films using pyrolysis of cadmium and zinc acetates. It was found that conductivity of the resulting films can be controlled by deposition technique, thermal treatment, and introduction of additional elements into the solution. All the films featured low specific resistivity and good optical properties, making them a promising material to be used as transparent electrodes for photovoltaic devices operating under visible light.

Keywords: pyrolysis, specific resistance, substrate, molar percentage

Аннотация**ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК CdO И ZnO ПИРОЛИЗОМ АЦЕТАТОВ КАДМИЯ И ЦИНКА***П. Н. Горлей, В. М. Фрасуняк, И. Г. Орлецкий, В. С. Бойко*

Исследованы технологические режимы получения качественных пленок CdO и ZnO методом пиролиза ацетатов кадмия и цинка. Определено, что электропроводимость полученных пленок зависит от режимов осаждения, термообработки и от типа введенных в раствор примесей и специальных добавок. Показано, что полученные пленки владеют низким удельным сопротивлением и высокими оптическими свойствами, что позволяет использовать их в качестве прозрачных электродов фотопреобразователей в видимой области спектра электромагнитного излучения.

Ключевые слова: пиролиз, удельное сопротивление, подложка, молярный состав

Вступ

Тонкі провідні плівки оксидів деяких металів впродовж багатьох років успішно використовуються для виготовлення різних приладів електронної техніки [1]. Дослідницький інтерес, що відновився в останні роки до плівок такого типу, пов'язаний з можливістю використання їх в якості електродів у дисплеях на рідких кристалах, фотодіодах, при виготовленні високоефективних стабільних сонячних елементів великої площі, в елементах спінтронних пристроїв. Крім того, такі плівки виконують пасивуючі та захисні функції фотоактивного матеріалу робочих елементів приладів твердотільної електроніки. Число відомих струмопровідних прозорих оксидів металів невелике. Найбільш відомими є оксиди олова та індію. Тонкоплівкові оксиди CdO і ZnO є широкозонними напівпровідниками групи A^2B^6 , прозорими у видимій області спектра електромагнітного випромінювання і, за певних умов отримання, можуть володіти високою електропровідністю. В більшості випадків такі плівки та структури з їхніми складовими отримують методом магнетронного розпилення, використовуючи складне технологічне обладнання [2-5]. Метод пульверизації з наступним піролізом, у порівнянні з магнетронним розпиленням, володіє рядом переваг, серед яких простота обладнання, можливість одержання плівок великої площі, в тім числі на профільних підкладках, доступність технології та низька вартість кінцевого продукту [1, 6].

Метою даної роботи було дослідження фізичних процесів, які протікають при отриманні плівок CdO і ZnO піролітичним осадженням

відповідних розчинів, встановлення основних закономірностей впливу технологічних режимів, співвідношення молярного складу компонент і температурної обробки на електричні властивості провідних оксидів кадмію та цинку.

Методика експерименту

Одержання плівок методом пульверизації з наступним піролізом пов'язано з розпиленням на нагріту підкладку розчину, що містить компоненти сполуки, плівки якої необхідно отримати. Для отримання плівок CdO і ZnO використовувалися водні розчини ацетатів кадмію (CH_3COOCd) та цинку (CH_3COOZn). Установка для отримання плівок даним методом складається із реактора-бокса в якому розміщений нагрівник із закріпленими на ньому підкладками. До нагрівника підведено живлення і термоелемент системи вимірювання і регулювання температури. Над деякій віддалі над підкладкою розміщено пристрій кріплення пульверизатора, в резервуарі якого знаходиться відповідний розчин. До резервуару пульверизатора через відповідні системи (фільтри, регулятори тиску газу та швидкості потоку розчину) підводиться газ-носіє, в якості якого, в основному, використовувався азот. Для отримання однорідного покриття на великій площі передбачено переміщення пульверизатора відносно підкладки у процесі осадження розчину. Краплі розпиленого розчину, досягнувши поверхні гарячої підкладки, піддавалися піролітичному розкладанню — на поверхні утворювалися окремі кристаліти або групи кристалітів, які в результаті хімічної взаємодії компонентів речо-

вини й наступних процесів агломерації й рекристалізації призводили до утворенням суцільної плівки. Леткі побічні продукти реакції й надлишок розчинника виділялися у вигляді пари і видалялися із зони реакції. Таким способом на підкладках зі скла, ситалу та кремнію отримано тонкі плівки CdO і ZnO. Товщина одержаних плівок оцінювалася за допомогою інтерференційного мікроскопа Лінніка МІІІ-4 і в залежності від технологічних умов осадження та розміру підкладки складала 0,5-1,1 мкм. Достатньо однорідні за товщиною плівки отримували на підкладках розмірами 20x20 мм². Збільшення розмірів підкладок до 50x60 мм² призводило до незначної неоднорідності плівок за товщиною. Електричні властивості плівок досліджувалися шляхом вимірювання електричного опору чотиризондовим методом. Оптична прозорість (пропускання) плівок оцінювалася з використанням спектрофотометра СФ-20 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 250-1000 нм.

Експериментальні результати та їх аналіз

Як показали результати досліджень, на процеси зародкоутворення та швидкість росту плівок CdO і ZnO суттєво впливають температура підкладки, швидкість подачі аерозолі, компонентний склад розчину, який розпилювався, тип та технологія обробка підкладки. Тонкі плівки зароджувалися на підкладках зі скла, ситалу та кремнію, але спостерігався вплив якості обробки підкладок на формування плівок. При пульверизації на недостатньо очищені підкладки ріст плівки починався від центрів кристалізації, роль яких відіграють залишки забруднення і в результаті отримуються плівки неоднорідні за товщиною по площі поверхні. Відомо, що очистка підкладок в органічних розчинниках є досить ефективною, але вимагає використання високочистих складових розчинників, великих затрат розчинника через багатократне очищення, оскільки молекули жиру переходять у розчин без руйнування і можуть знову потрапити на очищені поверхні. Крім того органічні розчинники часто токсичні та вогненебезпечні. Тому підкладки оброблялися в розчинниках, що руйнують молекули жиру і не взаємодіють з матеріалом підкладки. Зокрема, для обробки кремнієвих пластин використовувався розчин, що складається з перекису водню H₂O₂ і луку

NH₄OH. Контроль чистоти поверхні підкладок здійснювався методами розпилення та “фігур запотівання”, які дозволили оптимізувати умови достатньої очистки підкладок.

Експериментальні дослідження процесів зародкоутворення та швидкості росту плівок показали, що вони істотно залежать від концентрації ацетатів кадмію і цинку в розчинах та температури підкладки. Підвищення концентрації ацетатів у розчинах збільшує швидкість росту плівок, але погіршує їхню якість і структурну досконалість. Оптимальний молярний вміст ацетатів кадмію та цинку у розчинах складав 0,15÷0,2 М. Для всіх видів підкладок при збільшенні температури піролізу зафіксовано помітне зниження швидкості росту як CdO (рис.1) так і ZnO плівок. Встановлено, що лише при температурах 420-430 °С формуються суцільні, механічно міцні, із дзеркальною поверхнею плівки. При підвищенні температури піролізу якість плівок погіршується, очевидно відбувається повторне випарування більш летких компонентів, внаслідок чого утворюються плівки з надлишковим вмістом певних елементів.

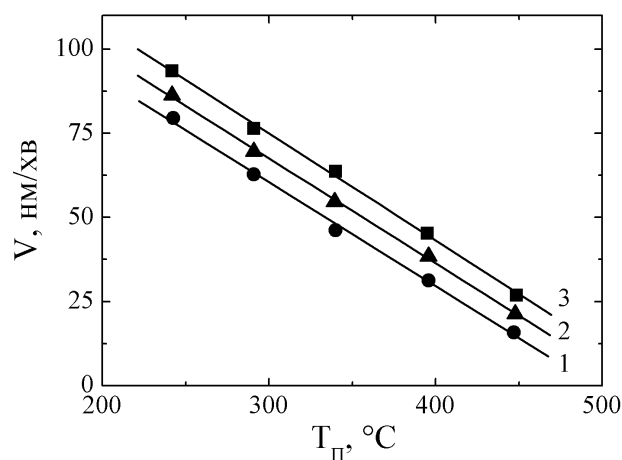


Рис. 1. Залежність швидкості росту плівок CdO від температури піролізу для різного молярного вмісту ацетату кадмію (CH₃COOCd) у розчині: 1 — 0,1 М; 2 — 0,3 М; 3 — 0,5 М

Незважаючи на однакові технологічні режими отримання плівок CdO і ZnO, їхні електричні властивості значно відрізнялися: плівки CdO після піролізу володіють достатньо низьким питомим електричним опором ($\rho \approx 10^{-3}$ Ом·см) і за цим параметром є придатними для використання їх в якості високопровідного покриття сонячних елементів, а плівки ZnO — отримуються високоомними ($\rho \approx 10^3 \div 10^4$ Ом·см). Екс-

периментальним шляхом встановлено, що електропровідність плівок ZnO можна збільшити на 1-2 порядки додаванням у розчин для пульверизації перекису водню H_2O_2 , причому найменше значення електроопору спостерігається при 3-4% молярному вмісті H_2O_2 (рис.2). Очевидно, це пов'язано зі збільшенням кисню, якого не вистачало в хімічній реакції при утворенні сполуки ZnO. Збільшення електроопору при вмісті H_2O_2 більше 4% є наслідком заповнення вакансій киснем у вирощеній плівці, які є основним джерелом носіїв заряду у нелегованих оксидних плівках. Покращення електропровідності плівок ZnO можна досягти легуванням їх елементами третьої групи періодичної системи. На рис.3 зображені залежності питомого електроопору від температури піролізу для нелегованої і легованої In (введенням в розчин солей індію) плівок ZnO. Збільшення електропровідності у легованих зразках на 1-2 порядки спостерігається при введенні домішки до 10 атомних відсотків і це можна пов'язати із заміщенням атомів цинку атомами індію, який в напівпровідниках A^2B^6 є донорною домішкою. Більша кількість індію фактично не впливає на величину електропровідності плівок. Ймовірно, що одночасно зі збільшенням концентрації носіїв заряду зростає і їх розсіювання на іонізованих атомах домішки.

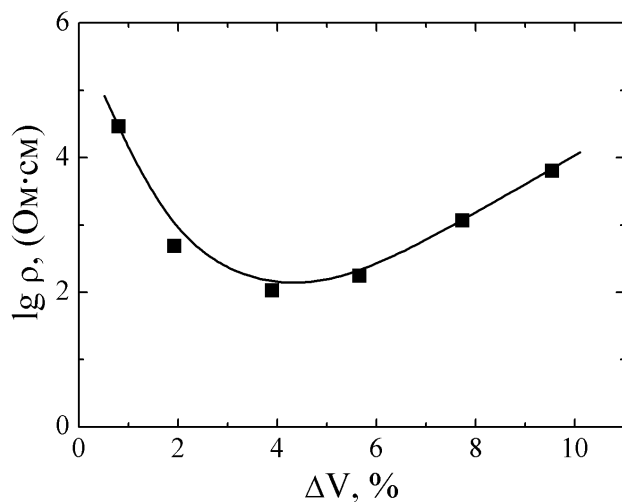


Рис. 2. Залежність питомого опору плівки ZnO від вмісту H_2O_2 у розчині для пульверизації

На величину питомого електроопору плівок суттєво впливає температура підкладок (рис.3). Тип підкладки (скло, ситал, монокристалічний кремній) незначно змінює електричні властивості плівок, але визначає динаміку її росту. Для

різних типів підкладок, які використовувалися, найнижча швидкість росту плівок спостерігається на монокристалічному кремнії, причому мала швидкість є характерною як на етапі зародкоутворення, так і на стадії завершення росту. Зменшення опору плівок з підвищенням температури підкладки пов'язано насамперед з кращою якістю протікання процесу піролізу та отриманням досконалішої структури плівки.

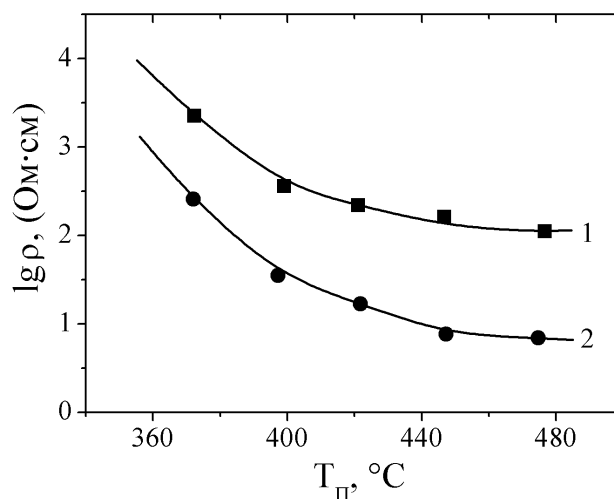


Рис. 3. Залежність питомого опору плівок ZnO (крива 1) і ZnO:In (крива 2) від температури піролізу

Термообробка плівок CdO, ZnO, ZnO:In у динамічному вакуумі зумовлює незначне покращення електропровідності плівок CdO і збільшення на 1-2 порядки електропровідності плівок ZnO:In, що дозволяє отримувати останні з $\rho \approx 10^{-1} \div 10^{-3}$ Ом·см. Очевидно це пов'язано з іонізацією атомів індію, покращенням мікрокристалічної структури плівок за рахунок збільшення розмірів кристалітів і, відповідно, зменшення площі міжбар'єрних кристалічних фаз. Ці процеси призводять до зменшення пасток для носіїв заряду та зменшення міжбар'єрного розсіювання на межах кристалічних зерен, що, у свою чергу, зумовлює збільшення рухливості та електропровідності. Термообробка плівок на повітрі при температурах близьких до температури піролізу супроводжується збільшенням величини питомого електроопору. Це можна пов'язати з хемосорбцією кисню з повітря, який, в основному, виділяється на межах зерен, що помітно знижує рухливість носіїв заряду.

Для оцінки прозорості отриманих плівок досліджено їх спектри пропускання (рис.4). Для довжин хвиль $\lambda > 500$ нм коефіцієнт пропускання Т вищий 60 і 80% відповідно для плі-

вок CdO і ZnO. При менших довжинах хвиль T різко зменшується, що пов'язано з власним поглинанням світла у плівках. Оцінка ширини забороненої зони приводить до значень 2,5 і 3,35 еВ для CdO і ZnO відповідно.

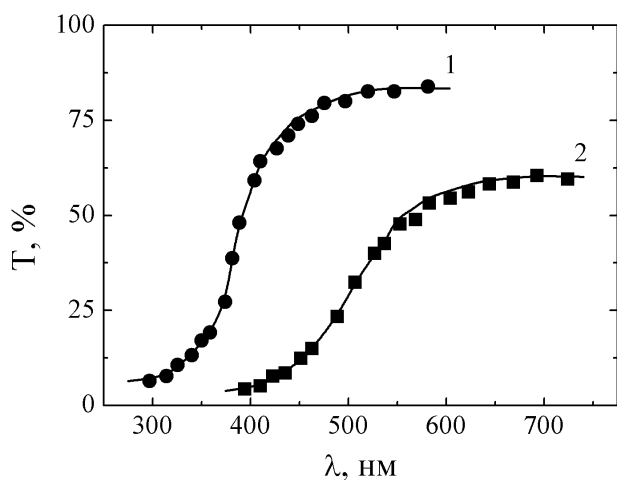


Рис. 4. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання плівок ZnO:In (крива 1) та CdO (крива 2)

Висновки

Результати дослідження технологічних режимів і параметрів плівок свідчать, що методом пульверизації з наступним піролізом водних розчинів ацетатів кадмію і цинку можна отримати якісні прозорі провідні плівки оксидів кадмію і цинку. Для покращення електропро-

відності плівок ZnO у розчин необхідно вводити відповідні окислюючі і легуючі елементи. За електричними і оптичними параметрами отримані плівки придатні для використання у пристроях фотоелектричного перетворення енергії.

Робота виконана при частковій підтримці УНТЦ (проект №3098).

Список літератури

1. Чопра К., Дас С., Тонкопленочные солнечные элементы — М.: Мир, 1986. — 440 с.
2. Ramakrishna Reddy K.T., Sravani C., Miles R.W., Characterisation of CaO thin films deposited by activated reactive evaporation // J.of Crystal Growth. — 1998. — Vol.184-185. — P.1031-1034.
3. Eze F.C., Oxygen partial pressure dependence of the structural properties of CdO thin films deposited by a modified reactive vacuum evaporation process // Materials Chemistry & Physics. — 2005. — Vol. 89, № 2-3. — P. 205-210.
4. Kang D.J., Kim J.S., Jeong S.W. et al., Structural and electrical characterization of RF magnetron sputtered ZnO films // Thin Solid Films. — 2005. — Vol. 475, № 2. — P.160 -165.
5. Баранов А.М., Малов Ю.А., Терёшин С.А. и др., Исследование свойств пленок CdO // Письма в ЖТФ. — 1997. — Т. 23, №20. — С.70-74.
6. Рябова Л.А., Сербинов И.А., Ормонт А.Б. и др., Получение прозрачных проводящих пленок системы $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ пиролизом ацетилацетонатов индия и олова // Неорганические материалы. — 1980. — Т. 16, № 5. — С.938-939.