

УДК 621.793.14

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ

© 2015 А.Н. Ярмонов, Д.Д. Ларионов, Р.Р. Яхиханов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Поступила в редакцию 27.03.2015

В работе представлены результаты исследования по осаждению тонких токопроводящих пленок меди, олова и диоксида олова на подложки из кварцевого стекла методом термического испарения в вакууме на опытной установке для нанесения термовакуумных покрытий. Получены оптически прозрачные токопроводящие покрытия из меди, олова и диоксида олова на оптически прозрачных диэлектрических подложках из кварца. Проведены сравнительные исследования оптических свойств пленок меди, олова, оксида и диоксида олова на различных стадиях отжига покрытия. Пропускание полученных пленок диоксида олова в видимой области спектра превышает 90%.

Ключевые слова: *термическое испарение, вакуум, токопроводящее покрытие, олово, термическое разложение, порошок, прессование, спекание*

Диоксид олова SnO_2 (IV) – соединение, имеющее обширную область практического использования. Тонкие пленки диоксида олова наиболее широко применяются в различных областях: прозрачные электропроводящие пленки различного назначения, газовые сенсоры, катализаторы, электроды, оксидная фаза в композиционных электроконтактных материалах, функциональные композиционные материалы и др. [1-2]. Диоксид олова и другие прозрачные проводящие оксиды (ППО) – это класс оксидов, обладающих высоким уровнем светопропускания в оптическом диапазоне волн и электропроводностью, приближенной к металлам. ППО обладают этими уникальными свойствами благодаря широкой запрещенной зоне, однако такое сочетание, как правило, можно получить только в легированных или нестехиометрических оксидах [3]. Также ППО находят широкое применение для производства разнообразных оптоэлектронных приборов, таких, как дисплейные электроды для тонких органических электролюминесцентных, жидкокристаллических, плазменных телевизоров и мониторов с сенсорным экраном, мобильных телефонов и автомобильных навигационных систем. Прозрачные электроды на основе диоксида олова широко применяются в солнечных батареях, светодиодах, дисплеях и т.д.

Из покрытий ППО могут быть выполнены прозрачные нагревательные элементы, применяемые для электрообогрева в авиации и автомобильных стекол. Преимуществом по сравнению с традиционным нагревом горячим воздухом является то, что они могут иметь гораздо более короткое эффективное время размораживания и равномерные большие рабочие зоны. ППО используются для создания проводящих покрытий на материалах, защищающих от электростатических зарядов. Также ППО покрытия могут быть использованы в качестве защитных для уменьшения электромагнитных помех при обеспечении визуального доступа.

Таким образом, широкое применение покрытий из диоксида олова в качестве прозрачных электродов связано с высоким (до 97%) коэффициентом пропускания слоев диоксида олова в оптическом диапазоне (380-740 нм) и их низким удельным сопротивлением (10^{-4} Ом*см). Высокая прозрачность для видимого света обусловлена большой шириной запрещенной зоны (E_g 3,6 эВ) и достаточно низким коэффициентом преломления (от 1,74 до 2,11 в зависимости от пористости).

Чистый стехиометрический SnO_2 – диэлектрик. Его высокая проводимость связана с наличием собственных дефектов – вакансий кислорода, образующих мелкие донорные уровни. Энергия образования вакансий кислорода зависит от положения уровня Ферми. Когда уровень Ферми находится вблизи потолка валентной зоны, энергия образования вакансий кислорода отрицательна и составляет порядка -0,3 эВ. Это

Ярмонов Андрей Николаевич, кандидат технических наук, доцент.

Ларионов Дмитрий Денисович, студент

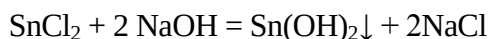
Яхиханов Рустам Русланович, студент

приводит к спонтанному генерированию дефектов. Поэтому чистый, но не стехиометрический SnO_2 является полупроводником n-типа с высокой проводимостью при комнатной температуре [3].

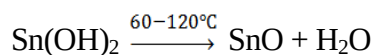
В соответствии с назначением применяют различные технологии изготовления таких материалов в виде пленок, нанодисперсных форм, порошков, компактной керамики, свойства которых в значительной степени зависят от способа получения оксида. Современные области использования SnO_2 связаны с высокодисперсными продуктами в виде тонких пленок, а также нанопорошков, и здесь наиболее распространенными методами получения являются методы газофазного осаждения и жидкофазные методы мягкой химии: химическое осаждение, золь-гель-метод с различными вариациями и т.п. [4], имеющие в своей схеме, как правило, стадии разложения термически нестабильных соединений олова. Наибольшее применение в рассматриваемом направлении нашли гидроксиды и соли [5].

Для уменьшения концентрации вакансий кислорода (увеличения нестехиометричности) в объеме плёнки диоксида олова подвергают высокотемпературной термообработке в атмосфере кислорода. От температуры, времени и атмосферы, в которой производился отжиг, зависит результирующее сопротивление слоев [3]. Высокая прозрачность покрытия может быть достигнута с применением дорогостоящих высокочистых химических реактивов, стоимость которых резко повышается с увеличением степени очистки [6]. В качестве исходных материалов для нанесения покрытий использовались электротехническая медь М0, губчатое олово (хч), хлористое олово (хч) и гидроксид натрия (хч).

Гидроксид олова (II), являющийся промежуточным продуктом при получении диоксида олова, получен по реакции обмена хлорида олова (II) с едким натром [5, 7]:



В результате получился гелевидный осадок гидроксида олова характерного белого цвета. Осаждение осадка проводилось вакуум-фильтрацией с трёхкратным промыванием дистиллированной водой. После этого осадок высушивался. На рис. 1 показан полученный продукт – порошок гидроксида олова (II).



Получение монооксида олова SnO (II) производилось выдержкой Sn(OH)_2 на воздухе в муфельной печи СНОЛ при температуре 120°C

[8]. Получение диоксида олова сгоранием монооксида на воздухе при температуре выше 220°C [8], источник [7] рекомендует температуру 550°C :

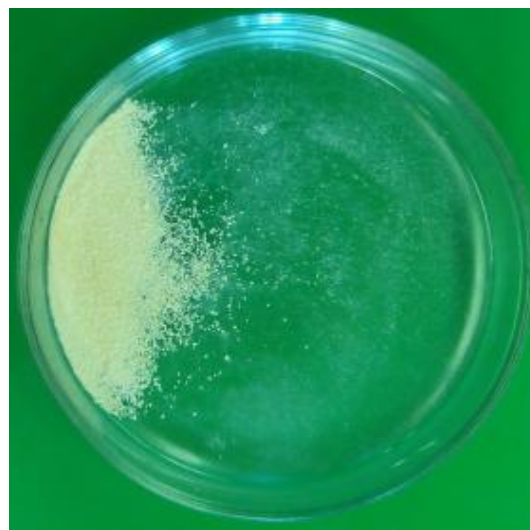


Рис. 1. Порошок гидроксида олова (II)

Известно [9], что связанная вода трудно удаляется из SnO_2 , являющегося продуктом термализации оловянных кислот. Результаты термогравиметрического анализа показывают, что стабилизация массы образца на уровне 80,82% от исходной наблюдается лишь к температуре около 1000°C . Приведенное значение убыли массы очень близко к величине 80,71%, рассчитанной по уравнению



В результате был получен порошок диоксида олова белой окраски (заметно белее в сравнение с гидроокисью). Порошок диоксида олова перед помещением в испаритель тигельного типа предварительно прессовался на гидравлическом прессе Karl Zeiss Jena с максимальным усилием 10 тН при удельном давлении 100-200 МПа в таблетки диаметром 3,2 мм. Полученные заготовки имели массу 0,09-0,1 г и относительную плотность 49-54% соответственно. Далее прессовки подвергались высокотемпературному отжигу в муфельной печи СНОЛ 1.6,2.5,2/11 при 1100°C в течение 2 ч в атмосфере кислорода. Спекание SnO_2 отмечается при температуре выше 1100°C [10]. Нанесение покрытий проводилось на установке термовакuumного нанесения покрытий, обеспечивающей получение остаточного давления на режиме напыления $1-5 \times 10^{-3}$ Па [11]. В качестве подложек использовались пластины из кварцевого стекла размером $20 \times 24 \times 0,8$ мм, которые предварительно были очищены в ультразвуковой мойке в течение 15 мин. при

температуре 45°C в смеси ацетона и изопропилового спирта (соотношение 1:1 по объему). Подложка, закрепляемая пружинным зажимом на подогревателе, обеспечивающем её нагрев в интервале температур $200\text{--}700^{\circ}\text{C}$, в процессе нанесения покрытий обезгаживалась на промежуточной температуре $\sim 200\text{--}400^{\circ}\text{C}$, так же, как и прямонакальные испарители, выполненные из молибденовой проволоки диаметром 1 мм. Ис-

пользование молибденовых испарителей позволяет получать температуру на испарителе до 1700°C . Температуры испарения меди, олова и диоксида олова, а также температура подогрева подложки в соответствии с рекомендациями [12–16] приведены в табл. 1. Режимы нанесения покрытия проводились до полного испарения материала для покрытия.

Таблица 1. Температуры испарения подогрева

Материал	$T_{\text{подл}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{исп}}, ^{\circ}\text{C}$
медь	400–700	1083	2567	>1200
олово	140–220	242	2270	>1000
диоксид олова	400	1630	2500	>1700

Толщина покрытия оценивалась гравиметрическим методом путем взвешивания кварцевой подложки до и после нанесения покрытия на аналитических весах с точностью $0,0001$ г. Оловянное покрытие после нанесения термообработывалось нагревом (отжигом) в муфельной печи СНОЛ на воздухе на нескольких температурах с целью определения спектров пропускания оксидов различного состава – $250\text{--}370^{\circ}\text{C}$ (SnO (II) тетрагональный), $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ (SnO_2 (IV) орторомбический) и $700\text{--}850^{\circ}\text{C}$ (SnO_2 (IV) тетрагональный).

Спектры пропускания излучения пленками измеряли на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01 ЗОМЗ с учетом коэффициента поглощения света кварцевой подложкой (чистая стеклянная подложка использовалась для сравнения). Измерение проводилось во всем спектральном диапазоне прибора ($320\text{--}900$ нм) с шагом 60 нм в количестве 3 измерений на точку, с дальнейшим вычислением среднего арифметического значения. Зависимость оптической плотности от длины волны для различных материалов показана на рис. 2.

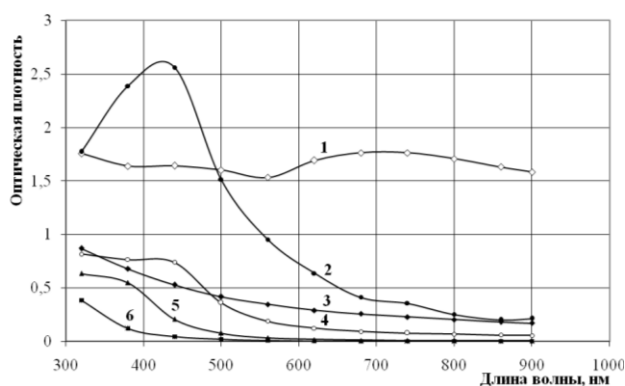


Рис. 2. Спектры пропускания токопроводящих пленок:

1 – медь; 2 – пленка, напыленная из прессованного SnO_2 ; 3 – олово; 4–6 – оксиды олова после окисления на воздухе в течение 1 часа: 4 – при 225°C ; 5 – при 550°C ; 6 – при 850°C

Выводы:

1. Полученное медное покрытие средней толщиной 36 нм имеет достаточно равномерное значение оптической плотности во всем диапазоне с минимумом на длине волны 560 нм, в целом в несколько раз превышающее значение оптической плотности для олова и его оксидов.

2. Форма кривых оптической плотности для олова и его оксидов имеет общую закономерность пропускания излучения различных длин волн, с резким увеличением оптической плотности в диапазоне менее 560 нм. С ростом температуры термообработки оптическая плотность покрытия исходной толщины 47 нм монотонно падает, достигая коэффициента пропускания $90\text{--}99\%$ в различных частях видимого диапазона и 100% в ИК-области спектра после термообработки при температуре 850°C благодаря улучшению кристаллической структуры материала.

3. Нанесение покрытия из диоксида олова в вакууме приводит к возрастанию оптической плотности ТСО покрытий в результате потери компонентов в процессе нанесения и нарушения стехиометрии в результате. Поэтому для получения высоких оптических характеристик испарение оксидов в вакууме нужно проводить максимально кратковременно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide. Review / M. Batzill, U. Diebold // Progress in Surface Science. 2005. V. 79. P. 47–154.
2. Granqvist, C.G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2007. V. 91. P. 1529–1598.
3. Синева, И.В. Температурная зависимость тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова / Автореф. дисс. канд. ф.-м.н. – Саратов: СГУ им. Н.Г.Чернышевского, 2014. 18 с.
4. Фетисова, Т.Н. Физико-химические закономерности химического осаждения гидратированных оксидов металлов с использованием органических

- соединений. / Автореф. дисс. к.х.н. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. 26 с.
5. Реми, Г. Курс неорганической химии. Том 1. Пер. с нем. - М.: ИИЛ, 1963. 922 с.
6. Снежко, Н.Ю. Создание и исследование функциональных наноструктурных композиционных покрытий $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Автореферат на соиск. уч. степ. к.т. н. – Красноярск: СФУ, 2014. 26 с.
7. Рупан, Р. Неорганическая химия. Том 1. Химия металлов. Уч. пособие. Пер. с рум. / Р. Рупан, И. Четьяну. – М.: Мир, 1971. 560 с.
8. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000, 480 с.
9. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. Т. 1-6. – М.: Мир. 1985-1986.
10. Шарыгин, Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2012. 304 с.
11. Ярмонов, А.Н. Создание и модернизация установки нанесения покрытий термическим испарением для научно-исследовательской и учебной деятельности. // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. Электронный ресурс
12. Костржицкий, А.И. Многокомпонентные вакуумные покрытия / А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. – М.: Машиностроение, 1987. 208 с.
13. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко и др. – М.: Машиностроение, 1991. 176 с.
14. Зуев, Д.А. Импульсное лазерное осаждение тонких пленок ИТО и их характеристики / Д. А. Зуев и др. // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 3. С. 425-429.
15. Львов, Б.Г. Современные сверхвысоковакуумные уплотнения: Учеб. пособие для проф.-тех. учеб. заведений / Б.Г. Львов, А.С. Шувалов. – М.: Высш. школа, 1984. 71 с.
16. Химическая энциклопедия. Т.3 / И.Л. Кнунянц и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. 639 с.
17. Юраков, Ю.А. Образование окислов в нанослоях олова / Ю.А. Юраков и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9, №4. С. 415-421.

RECEIVING OPTICALLY TRANSPARENT CONDUCTING COVERINGS BY THERMAL EVAPORATION

© 2015 A.N. Yarmonov, D.D. Larionov, R.R. Yakhikhanov

Perm National Research Polytechnical University

In work results of research on sedimentation of thin conducting films from copper, tin and tin dioxide on substrates from quartz glass by method of thermal evaporation in vacuum on experimental unit for drawing thermal vacuum coverings are presented. Optically transparent conducting coverings from copper, tin and tin dioxide on optically transparent dielectric substrates from quartz are received. Comparative researches of optical properties of films from copper, tin, tin oxide and tin dioxide at various stages of annealing the covering are conducted. The transmission of the received tin dioxide films in visible area of a range exceeds 90%.

Key words: *thermal evaporation, vacuum, conducting covering, tin, thermal decomposition, powder, pressing, agglomeration*

Andrey Yarmonov, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor
Dmitriy Larionov, Student
Rustam Yakhikhanov, Student